



Optimisation des performances et de la robustesse d'un électrolyseur à hautes températures

François Usseglio-Viretta

► To cite this version:

François Usseglio-Viretta. Optimisation des performances et de la robustesse d'un électrolyseur à hautes températures. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI036 . tel-01223428

HAL Id: tel-01223428

<https://theses.hal.science/tel-01223428>

Submitted on 2 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil et Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

François USSEGLIO-VIRETTA

Thèse dirigée par **Dominique LEGUILLON**, sous l'encadrement
de **Jérôme LAURENCIN** et **Gérard DELETTE**,

préparée au sein du **Laboratoire d'Innovation pour les
Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux
(LITEN)** au **Laboratoire de Production d'Hydrogène (LPH)**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Optimisation des performances et de la robustesse d'un électrolyseur à hautes températures

Thèse soutenue publiquement le **05 octobre 2015**
devant le jury composé de :

M. Pierre-Marie GEFFROY

Docteur, CNRS SPCTS Limoges, Rapporteur

M. Sylvain MEILLE

Docteur, INSA Lyon, Rapporteur

M. Laurent DESSEMOND

Professeur, Grenoble-INP LEPMI, Examineur

M. Gilles CABOCHE

Professeur, ESIREM DIJON, Examineur

M. Dominique LEGUILLON

Professeur, CNRS IJLRA UPMC Paris, Directeur de thèse

M. Jérôme LAURENCIN

Docteur, CEA LITEN Grenoble, Co-encadrant de thèse

M. Gérard DELETTE

Ingénieur, CEA LITEN Grenoble, Co-encadrant de thèse, invité

M. Arata NAKAJO

Docteur, EPFL Lausanne, Invité



Résumé

La réponse thermique, électrochimique et mécanique d'un électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température (EVHT) a été analysée dans ce travail. Pour ce faire, une approche de modélisation multi-physique et multi-échelle a été employée :

- Un modèle local, à l'échelle de la microstructure des électrodes, a été utilisé pour analyser le comportement électrochimique apparent des électrodes de la cellule d'électrolyse étudiée. Le fonctionnement du système au sein d'un empilement de plusieurs cellules a ensuite été analysé grâce à un modèle thermoélectrochimique à l'échelle macroscopique de l'EVHT. Un élément de validation expérimentale du modèle accompagne les résultats.
- Un modèle thermomécanique pour le calcul de l'état de contrainte de l'EVHT a été développé. Celui-ci tient compte des phénomènes physiques intrinsèques à la cellule et à son fonctionnement sous courant à hautes températures et à ceux imputables aux interactions mécaniques entre la cellule et son environnement.

Les données manquantes nécessaires à l'exécution des modèles ont été obtenues par la caractérisation et par des calculs d'homogénéisation de la microstructure tridimensionnelle des électrodes. Par ailleurs le comportement viscoplastique du matériau de la cathode a été mis évidence par des essais de fluage en flexion quatre points.

L'étude a permis de définir un domaine de fonctionnement optimal garantissant des performances électrochimiques élevées avec des niveaux de température acceptables. Des propositions visant à réduire l'endommagement mécanique du système ont également été produites.

Optimization of the performances and the robustness of an electrolyzer at high temperatures.

Abstract

The thermal, electrochemical and mechanical response of a high temperature steam electrolyzer (HTSE) has been analyzed in this work. To this end, a multi-physics and multi-scale modelling approach has been employed:

- A local model, at the microstructure scale of the electrodes, has been used to analyze the apparent electrochemical behavior of the electrodes related to the studied electrolysis cell. System operation, in a stack of several cells, has been then analyzed using a thermoelectrochemical model at the macroscopic scale of the HTSE. An element of experimental validation of the model comes with the results.

- A thermomechanical model for the calculation of the stress state of the HTSE has been developed. In this model, the intrinsic physical phenomena of the cell, of its operation under current at high temperatures and those ascribable to the mechanical interactions between the cell and its environment have been considered.

The unknown data required for the models have been obtained by the characterization and homogenization calculations of the three-dimensional microstructure of the electrodes. Besides, the viscoplastic behavior of the cathode material has been determined by a four-point bending creep test.

The study made it possible to define an optimal operating zone, ensuring both high electrochemical performances and acceptable temperature levels. Proposals aiming to reduce the mechanical damage of the system have been also produced.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Production d'Hydrogène (LPH), du Service des Composants et Systèmes Hydrogène (SCSH) du CEA-Grenoble, dirigés respectivement par **Magali Reytier** et **Julie Mougin**. Je les remercie de m'avoir permis de réaliser ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon directeur de thèse, **Dominique Leguillon**, directeur de recherche émérite au CNRS, ainsi qu'à mes encadrants de thèse, **Jérôme Laurencin** et **Gérard Delette**, ingénieurs de recherche au CEA, pour leurs conseils et la confiance qu'ils m'ont accordée.

Mes remerciements s'adressent également à **Pierre-Marie Geffroy**, chargé de recherche au CNRS, à **Sylvain Meille**, maître de conférence à l'INSA, à **Laurent Dessemond**, chef de département à l'IUT de Grenoble I, à **Gilles Caboche**, directeur de l'ESIREM, et à **Arata Nakajo**, collaborateur scientifique à l'EPFL, pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse et pour le temps qu'ils ont consacré à évaluer ce mémoire.

Ce travail a été rendu possible par de nombreuses collaborations. Je tiens ainsi à remercier **Pierre Bleuet**, ingénieur de recherche au CEA, **Julie Villanova**, scientifique de ligne à l'ESRF et **Alexandre Montani**, technicien au CEA, pour leur expertise sur l'étude des microstructures. Je remercie également **Bertrand Morel**, **Stéphane Di Iorio**, **Myriam Dalmasso** et **Valise Iosub**, ingénieurs de recherche au CEA, ainsi que **Elisa Lay-Grindler**, post-doctorante au CEA, **Bruno Oresic**, technicien au CEA, et **Renan Bouis**, étudiant ingénieur en alternance, pour leur participation à des degrés divers à l'accomplissement de ce mémoire.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire pour avoir rendu mon passage au CEA en une expérience professionnelle, mais également humaine, enrichissante. Je souhaite une bonne continuation à **Albin**, **André**, **Aude**, **Benoit**, **Charlotte**, **Denis**, **Fabien**, **Georges**, **Guilhem**, **Karine**, **Lansana**, **Lionel**, **Marie**, **Michel**, **Nathalie**, **Olivier**, **Pascal**, **Patrick**, **Philippe**, **Sophie** et **Thomas**. Je n'oublie pas bien sûr **Sarah Loraux**, toujours disponible pour nous aider dans nos démarches administratives. Enfin, j'ai une pensée particulière pour les autres doctorants que j'ai rencontrés au laboratoire, **Myriam De Saint-Jean**, **Jérôme Aicart**, **Maxime Hubert** et **Lucile Bernadet**. Travailler à leur contact a enrichi mon propre travail.

Pour terminer, je remercie **mes parents** et **mon frère** pour leur soutien tout au long de ce travail. Enfin, à **ma femme**, j'exprime ma plus profonde affection pour avoir été à mes côtés dans les moments les plus difficiles, et d'avoir su profiter avec moi des moments les plus joyeux, tout au long de ce voyage qu'est une thèse.

Une réflexion sur la vie,

« 고생 끝에 낙이 온다. »
« À la fin des difficultés vient le bonheur. »
Proverbe coréen.

Une réflexion sur la science, car tel est le sujet,

« *L'usage et la pratique ont précédé toutes les sciences et tous les arts, mais les sciences et les arts ont ensuite perfectionné la pratique.* »
César Chesneau (1676-1756), philosophe français.

Et pour finir, un peu de rire.

« *L'homme de science le sait bien, lui, que seule la science, a pu, au fil des siècles, lui apporter l'horloge pointeuse et le parcmètre automatique sans lesquels il n'est pas de bonheur terrestre possible.* »
Pierre Desproges (1939-1988), humoriste français.

TABLE DES MATIERES

<u>Nomenclature</u>	1
<u>Introduction générale</u>	5
<u>Chapitre I : Contexte et objectifs de l'étude</u>	12
1 Présentation de la technologie EVHT : du principe à l'objet physique	13
2 Présentation du système EVHT étudié	21
3 Objectifs et champs d'investigation de l'étude	31
4 Conclusion : organisation du mémoire	37
Références bibliographiques	37
<u>Chapitre II : Outils numériques : approche multi-échelle et multi-physique</u>	46
1 Présentation des outils de l'analyse de la microstructure	49
2 Présentation des modèles thermoélectrochimiques	60
3 Présentation du modèle thermomécanique à l'échelle du SRU	69
4 Conclusion	84
5 Références bibliographiques	85
<u>Chapitre III : Acquisitions expérimentales des données nécessaires aux modélisations</u>	88
1 Analyse de la microstructure des électrodes dans leur état de référence	90
2 Mesure des propriétés du cermet en vieillissement stationnaire et en cyclage thermique	107
3 Conclusion	117
4 Références bibliographiques	118
<u>Chapitre IV : Analyse de la réponse thermique et électrochimique de l'électrolyseur</u>	121
1 Analyse du fonctionnement des électrodes	123
2 Analyse du fonctionnement en empilement	128
3 Conclusion	141
4 Références bibliographiques	142

<u>Chapitre V : Analyse de la réponse mécanique et de la robustesse de l'électrolyseur</u>	143
1 Paramètres du modèle et choix des études de sensibilité	147
2 Influence de l'environnement de la cellule sur sa réponse mécanique	150
3 Analyse de la robustesse mécanique de la cellule dans le SRU sur son cycle de vie	154
4 Synthèse des résultats et propositions pour réduire l'endommagement du SRU	182
5 Références bibliographiques	186
<u>Conclusions générales & Perspectives</u>	188
1 Conclusions générales	189
2 Perspectives	193
 <u>Annexe 1</u> : Algorithme de détection et de suppression de la phase intermédiaire artificielle lors de l'étape de segmentation	196
 <u>Annexe 2</u> : Propriétés du covariogramme géométrique et de la fonction de covariance	199
 <u>Annexe 3</u> : Description de la méthode d'homogénéisation du tenseur des rigidités en déformations homogènes	210
 <u>Annexe 4</u> : Confrontation entre les modèles thermomécaniques analytique et numérique. Estimation de l'erreur sur les gradients thermiques	219
 <u>Annexe 5</u> : Détermination analytique de la contrainte et de la courbure dans un multicouche élastique soumis à une variation de température	229
 <u>Annexe 6</u> : Modélisation analytique de l'essai de fluage en flexion 4 points	241
 <u>Annexe 7</u> : Paramètres utilisés pour le modèle thermomécanique	248

NOMENCLATURE

Propriétés de la microstructure

<i>Symbole</i>	<i>Nom</i>	<i>Unité</i>
η	Critère de séparabilité des phases (algorithme d'Otsu)	-
ε_i	Fraction volumique de la phase i . Si i n'est pas précisé, il s'agit de la porosité.	-
ξ_{TPBL}	Densité de la longueur des lignes de contact triples	$\mu\text{m}.\mu\text{m}^{-3}$
ξ_{EATPBL}	Densité de la longueur des lignes de contact triples électrochimiquement actives	$\mu\text{m}.\mu\text{m}^{-3}$
S_p	Surface spécifique	$\mu\text{m}^2.\mu\text{m}^{-3}$
r_{moy}	Rayon moyen des particules	μm
d_{moy}	Diamètre moyen des particules	μm
τ_i	Facteur de tortuosité suivant la direction i	-
D^{dense}	Coefficient de diffusion (matériau dense)	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_i^{effectif}$	Coefficient de diffusion effectif suivant la direction i	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

Paramètres utilisés pour la partie thermoélectrochimique

<i>Symbole</i>	<i>Nom</i>	<i>Unité</i>
Energies		
$\Delta H, \Delta H_r$	Variation d'enthalpie chimique, de la réaction de dissociation de la molécule d'eau	$\text{J}.\text{mol}^{-1}$
ΔG	Variation d'enthalpie libre chimique	$\text{J}.\text{mol}^{-1}$
ΔS	Variation d'entropie	$\text{J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Tensions, potentiels et surtensions		
$E(z)$	Tension locale de l'électrode	V
$\varphi_e-(z)$	Potentiel électronique	V
$\varphi_{io}(z)$	Potentiel ionique	V
$E_{i=0}$	Tension à courant nul	V
$\eta(z)$	Surtension locale de l'électrode	V
\tilde{E}	Potentiel apparent de l'électrode	V
$\tilde{\eta}, \eta^{electrochem}$	Surtension apparente de l'électrode	V
η_{conc}	Surtension de concentration	V
η_{act}	Surtension d'activation	V
R_{ohm}	Résistance ohmique	$\Omega.\text{m}^2$
U_{cell}	Tension de cellule	V
$U_{cell}^{\Delta Q=0}$	Tension de cellule au thermoneutre	V

Courants

i_{e-}	Densité de courant électronique	$A.m^{-2}$
i_{io}	Densité de courant ionique	$A.m^{-2}$
$j(z)$	Termes sources électroniques par unité de volume	$A.m^{-3}$
i_o	Courant d'échange apparent de l'électrode	$A.m^{-2}$
i_{00}	Facteur pré-exponentiel de i_o	$A.m^{-2}$
E_a	Energie d'activation apparente de l'électrode (terme i_o)	$J.mol^{-1}$

Cinétiques

k_{ox}	Constante cinétique d'oxydation	$mol.s^{-1}.m^{-1}$
k_0^{ox}	Facteur pré-exponentiel de k_{ox}	$mol.s^{-1}.m^{-1}$
ΔH_{ox}	Energie d'activation pour le transfert de charge (terme k_{ox})	$J.mol^{-1}$
k_{red}	constante cinétique de réduction	$mol.s^{-1}.m^{-1}$
$v(z)$	Vitesse de production des électrons	$mol.s^{-1}.m^{-3}$
α_a, α_c	Facteurs de symétrie de la réaction électrochimique	-
n	Nombre d'électrons échangés	-

Transport

N_i	Flux molaire	$mol.s^{-1}.m^{-2}$
n_i	Débit molaire	$mol.s^{-1}$
y_j	Fraction molaire	-
P_T	Pression totale	(atm)
P_i	Pression partielle	(atm)
$D_{i,k}^{eff}$	Coefficient de diffusion moléculaire effectif	$m^2.s^{-1}$
$D_{i,k}^{eff}$	Coefficient de diffusion de Knudsen effectif	$m^2.s^{-1}$
σ	Conductivité ionique ou électronique	$S.m^{-1}$
σ^{eff}	Conductivité effective ionique ou électronique	$S.m^{-1}$

Conditions de débit

$Q_{m,cathode}$	Débit cathodique	$NmL.min^{-1}.cm^{-2}$
$Q_{m,anodique}$	Débit anodique	$NmL.min^{-1}.cm^{-2}$
λ	Ratio entre le débit anodique et le débit cathodique	-

Thermique

λ	Conductivité thermique	$J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$
$d\dot{Q}$	Source de chaleur	$J.s^{-1}$
h	Coefficient d'échange thermique	$J.m^{-2}.s^{-1}.K^{-1}$
$d\phi_{rad}$	Echange de chaleur par rayonnement	$J.s^{-1}$

Constantes et température

R	Constante des gaz parfaits	$8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$
F	Constante de Faraday	$96500 C.mol^{-1}$
T	Température courante	K

Paramètres utilisés pour la partie mécanique

<i>Symbole</i>	<i>Nom</i>	<i>Unité</i>
----------------	------------	--------------

Coefficients thermoélastiques

A_{ijkh}	Tenseur des rigidités à l'échelle macroscopique	MPa
a_{ijkh}	Tenseur des rigidités à l'échelle microscopique	MPa
E	Module de Young	MPa
E^{eff}	Module de Young effectif	MPa
ν	Coefficient de Poisson	-
α ou CET	Coefficient de dilatation (ou expansion) thermique	K ⁻¹

Coefficients viscoplastiques

A	Coefficient pré-exponentielle de la loi de fluage	MPa ⁻ⁿ .s ⁻¹
n	Coefficient exponentielle de la loi de fluage	-
Q_f	Energie d'activation apparente du fluage	J.mol ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	8.314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Déformations et contraintes

E_{ij}	Tenseur des déformations élastiques à l'échelle macroscopique	m/m
ε_{ij}	Tenseur des déformations élastiques à l'échelle microscopique	m/m
ε_{ij}^{tot} ou ε_{ij}	Déformation totale	m/m
ε_t^{th}	Déformation thermique	m/m
ε_{ij}^{el}	Déformation élastique	m/m
$\varepsilon_{ij}^{el plan}$	Déformation élastique non due à la flexion	m/m
$\varepsilon^{el flexion}$	Déformation élastique due à la flexion	m/m
ξ	Rayon de courbure	m
$1/\xi$	Courbure	m ⁻¹
\hat{y}	Position de l'axe neutre	m
ε_{ij}^{pl}	Déformation plastique	m/m
k	Facteur de transmission de la déformation thermique de l'interconnecteur à la déformation totale de la cellule	-
Σ_{ij}	Tenseur des contraintes à l'échelle macroscopique	MPa
σ_{ij}	Contrainte (tenseur des contraintes à l'échelle microscopique pour le calcul d'homogénéisation)	MPa
τ_{max}	Contrainte de cisaillement maximal	MPa
P	Charge appliqué (essai de fluage en flexion quatre points)	N

Degrés de liberté mécanique

U_i	Déplacement suivant i	m
R_i	Rotation d'axe i	Radians

Paramètres d'endommagement

P_r	Probabilité de rupture	-
P_s	Probabilité de survie	-
m	Module de Weibull	-
V	Volume	m ³
V_0	Volume de référence de Weibull	m ³
σ_0	Contrainte caractéristique de Weibull	MPa

Températures

T	Température courante	K
$T_0, T_{mise en forme}$	Température de mise en forme de la cellule	K

T_{four}	Température du four en fonctionnement	K
$T_{ambiante}$	Température ambiante	K
$T_{g\ PAT}$	Température de transition vitreuse de la pâte de verre	K
$T_{fluage\ Ni}$	Température de fluage du nickel	K
T_c	Maximum entre $T_{g\ PAT}$ et $T_{fluage\ Ni}$	K

Systèmes de coordonnées, dimensions et axes

<i>Symbole</i>	<i>Nom</i>	<i>Unité</i>
Système de coordonnées cartésiennes des modèles à l'échelle macroscopique (x, y, z)		
l	Longueur (axe x, le long des canaux de distributions des gaz)	m
e	Epaisseur (axe y, normale aux interfaces des couches de la cellule)	m
p	Profondeur (axe z, le long des baignoires)	m
Système de coordonnées du modèle électrochimique à l'échelle microscopique (z)		
z	Position suivant l'épaisseur des couches (axe normal aux interfaces)	m

Abréviations

<i>Abréviation</i>	<i>Nom entier</i>
EVHT	Electrolyseur (ou électrolyse) de la vapeur d'eau à haute température
SOEC	Solid oxide electrolysis cells / électrolyseur à oxyde solide
SOFC	Solid oxide fuel cells / piles à combustibles à oxyde solide
SRU	Motif élémentaire (Single repeat unit) d'un empilement
FZJ	Forschungszentrum Jülich
3YSZ, 8YSZ	Zircone yttrée constituée par un dioxyde de zirconium ZrO_2 stabilisé avec 3% (resp. 8%) molaire d'oxyde d'yttrium Y_2O_3
LSCM	Chromomanganites de lanthane substitué au strontium
MIEC	Mixed Ionic/Electronic Conducting materials
LSM	Manganite de lanthane substitué au strontium
LSF	Ferrite de lanthane substitué au strontium
LSCo	Cobaltite de lanthane substitué au strontium
LSCF	Ferrocobaltite de lanthane substitué au strontium
LSCuF	Ferrite de cuivre de lanthane substitué au strontium
LaCrO3	Chromite de lanthane
Crofer 22 APU	Acier inoxydable ferritique (alliage fer-chrome)
BCS	Joints compliants collés (bonded compliant seal)
CF	Couche fonctionnelle
CFC	Couche fonctionnelle cathodique
CFA	Couche fonctionnelle anodique
CC	Couche collectrice
CS	Cermet support
FIB-SEM	Microscopes électroniques à balayage à faisceau d'ions focalisé (focused-ion beam scanning electron microscope)
MEB	Microscopie électronique à balayage
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
VER	Volume élémentaire représentatif
SVE	Sous volumes indépendants (stochastic volume element)
TPB	Lignes de contact triples (triple phase boundary)
EATPB	Lignes de contact triples électrochimiquement actives (electrochemically active triple phase boundary)
PSD	Distribution de la taille des particules (particle size distribution)

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La consommation mondiale en énergie primaire¹ a augmenté de 119 % entre 1973 et 2012, de manière quasi-linéaire [1]. La part des énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) en assure la majeure partie (86.7 % en 1973, 81.7 % en 2012 [1]). Cette prédominance des énergies carbonées dans la production mondiale d'énergie a des conséquences majeures sur nos sociétés :

- Les pays industriels dépourvus de ces ressources sur leur sol sont dépendants des pays producteurs pour leur approvisionnement. Par exemple, la production nationale d'énergie primaire en France n'a couvert que 53.1 % de la consommation nationale pour l'année 2013 [2]. En conséquence, la facture énergétique a coûté au pays près de 66 milliards d'euros, soit 3.1 % de son Produit Intérieur Brut (PIB) pour la même année [2].
- L'augmentation de la demande accélère la raréfaction des ressources disponibles. En l'état actuel des découvertes (i.e. sur la base des ressources prouvées), les réserves de pétrole et de gaz sont estimées à environ 55 ans (113 ans pour le charbon) [3]. La découverte de nouveaux champs, de nouvelles techniques d'extraction ou l'exploitation de pétroles non conventionnels est néanmoins susceptible de modifier fortement cette échéance.
- L'utilisation des hydrocarbures génère une émission massive des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, contribuant à modifier durablement le climat. En 2014, le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) a remis son cinquième rapport [4]. Selon les différents scénarios envisagés, une évolution de la température moyenne du globe liée à l'activité humaine est estimée comprise entre 0.3 et 1.7 °C ou entre 2.6 et 4.8 °C à l'échéance du siècle (2081-2100) par rapport à la période de référence (1986-2005) [4]. Limiter le réchauffement climatique et son impact requiert une réduction substantielle des émissions des gaz à effet de serre dans les prochaines décennies, et leur arrêt quasi-total d'ici la fin du siècle [4]. Par conséquent, il est impératif de développer des solutions technologiques pour décarboniser la production d'énergie.

L'Union Européenne a ainsi fixé comme objectif à l'horizon 2030 de porter la part des énergies renouvelables à 27 % de la consommation européenne (contre 14.1 % en 2012) et de réduire de 40 % les émissions des gaz à effet de serre par rapport à 1990 [5]. Parmi les sources d'énergie renouvelable, certaines comme l'éolien et le solaire sont intermittentes. Leur production électrique fluctue donc en conséquence dans le temps. Or le bon fonctionnement du réseau électrique nécessite une adéquation entre la production et la consommation. Par exemple, en France, les centrales thermiques à flamme (utilisant le gaz, le

¹ Énergie tirée de la nature (par exemple du soleil) ou contenue dans les produits énergétiques tirés de la nature (comme les combustibles fossiles ou le bois) avant transformation. Par convention, l'énergie électrique provenant d'une centrale nucléaire est également une énergie primaire (convention internationale AIE). La consommation d'énergie primaire correspond à la consommation d'énergie de tous les acteurs économiques.

charbon et le fioul comme combustibles) contribuent, avec une partie des installations hydrauliques, à maintenir l'équilibre entre la production et la consommation grâce à leur capacité à démarrer rapidement et à moduler leur puissance [6]. Cependant, dans la perspective d'une production d'énergie décarbonée, faisant largement appel à des énergies renouvelables intermittentes, l'utilisation de telles centrales n'apparaît plus pertinente.

Une solution consiste à transformer l'énergie électrique produite lorsque la production dépasse la consommation sous une forme stockable. Par la suite, l'énergie ainsi stockée peut être reconvertie en énergie électrique et réintroduite dans le réseau lors des pics de consommation. Différentes technologies de conversion de l'énergie électrique existent [7-9] (cf. Fig. 1). Parmi celles-ci, plusieurs consistent à convertir l'énergie électrique sous une forme chimique. Cette approche présente l'intérêt de stocker une grande quantité d'énergie sur une longue période de temps, potentiellement d'une saison à l'autre, par rapport aux autres technologies existantes (cf. Fig. 1).

Parmi les vecteurs pour stocker l'énergie électrique sous une forme chimique, l'hydrogène est un bon candidat. En effet, il présente une forte densité d'énergie massique : 1 tonne d'hydrogène contient autant d'énergie que 2.86 tonnes de pétrole brut [10]. Par ailleurs, l'hydrogène peut être produit à partir de l'eau, élément abondant, par le processus d'électrolyse. Celui-ci consiste à dissocier la molécule d'eau H_2O en dihydrogène H_2 et en dioxygène O_2 sous l'effet d'un courant électrique. Dans notre perspective, cette énergie électrique est produite par des sources d'énergies renouvelables. Enfin, la réaction d'électrolyse de l'eau n'occasionne aucun sous-produit polluant.

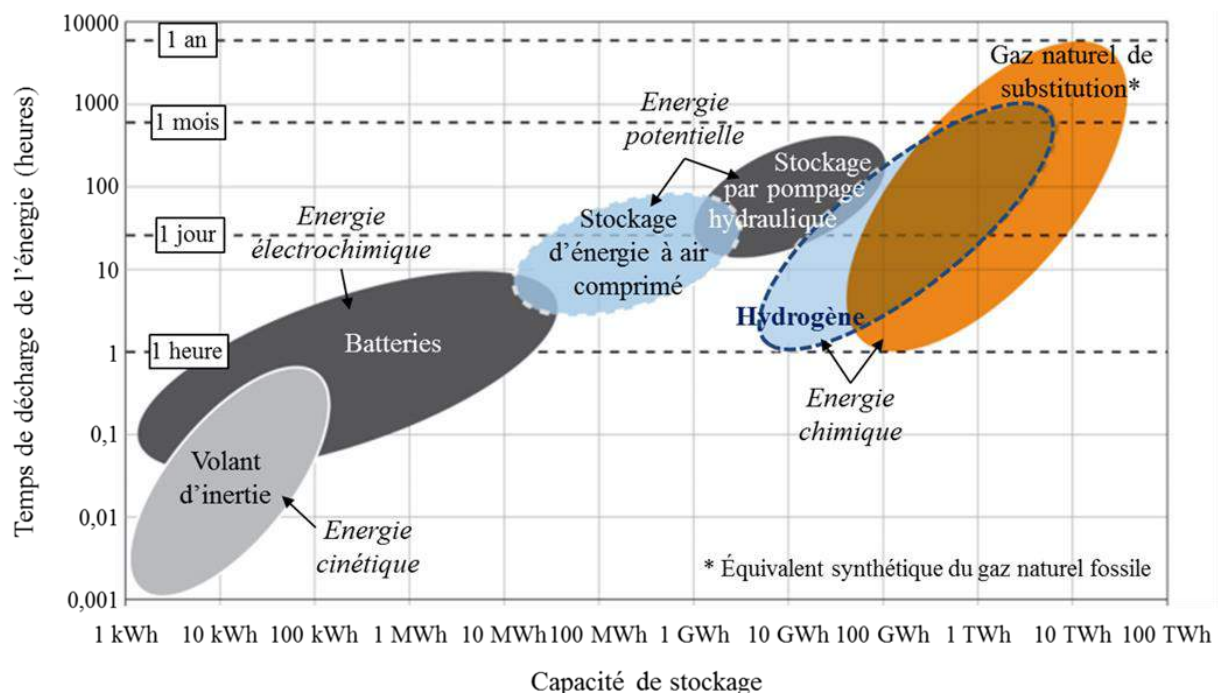


Figure IG-1 : Champ d'application de différentes solutions de stockage de l'énergie en fonction du temps de décharge et de la capacité de stockage (non exhaustif). La forme sous laquelle l'énergie est stockée est écrite en italique [9].

Plusieurs technologies de l'électrolyse de l'eau existent [11] (cf. tableau 1). En considérant une source de chaleur disponible, le procédé d'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT) présente des rendements très attractifs par rapport aux technologies concurrentes (cf. tableau 1 et Fig. 2). En d'autres termes, pour une même énergie électrique consommée, une production d'hydrogène supérieure peut être obtenue avec un système EVHT par rapport aux autres procédés d'électrolyse (cf. Fig. 2). En effet, dans le cas de l'EVHT, une partie de l'énergie nécessaire à la réaction de dissociation de la molécule d'eau est fournie sous la forme de chaleur (dans ce cas, la molécule d'eau est sous sa forme gazeuse). La chaleur nécessaire à l'électrolyse haute température pourrait être apportée à moindre coût en couplant un système EVHT à une centrale nucléaire ou à des rejets de chaleur industriels [12-14].

La technologie EVHT est présentée plus en détail dans le chapitre suivant.

Tableau IG-1 : Comparaison entre les différents procédés d'électrolyse de l'eau.

Procédé d'électrolyse de l'eau	Température de fonctionnement	Rendements	Stade de développement
Electrolyse alcaline	40-90 °C [15]	50-60 % [11]	Commercial [11]
Electrolyse à membrane échangeuse de protons (PEM)	20-100 °C [15]	55-70 % [11]	Court terme [11]
Electrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT)	600-900 °C	40-60 % [11] 90 %* [16]	Moyen terme [11], Démonstrateur [8]

* En considérant une source de chaleur gratuite.

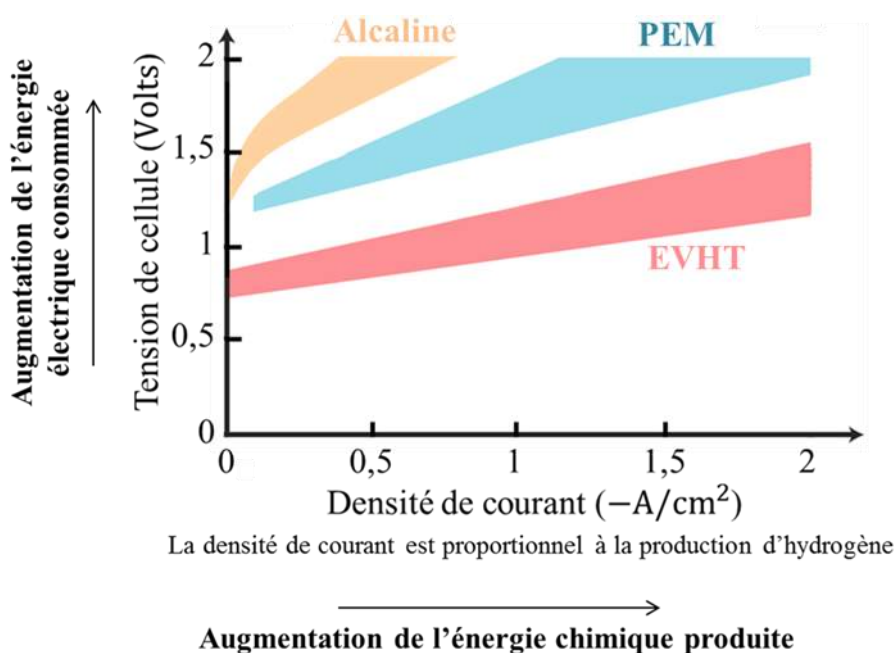


Figure IG-2 : Domaine de tension et de densité de courant pour les trois procédés d'électrolyse de l'eau [17]. A densité de courant identique, une diminution de la tension de cellule indique un meilleur rendement de la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. La densité de courant négative est une convention pour le mode de fonctionnement en électrolyse.

Une fois l'hydrogène produit, celui-ci doit être conservé en vue de son utilisation ultérieure. En raison de sa faible densité d'énergie volumique, celui-ci est stocké dans des

réservoirs à haute pression (jusqu'à 700 bars), ou est liquéfié à très basse température, ou bien encore est séquestré au sein de certains matériaux (appelés « hydrures ») en exploitant leur capacité à absorber et désorber de l'hydrogène de manière réversible [18-20]. Enfin, lorsque la production d'énergie électrique est insuffisante pour équilibrer la consommation, l'énergie stockée dans l'hydrogène est convertie en énergie électrique. Pour ce faire, l'opération inverse de l'électrolyse peut être réalisée dans une pile à combustible à oxydes solides (ou Solid oxide fuel cell, SOFC). L'électricité produite est ensuite introduite dans le réseau en vue de sa consommation par l'utilisateur final.

Notons que le même électrolyseur peut être utilisé pour produire un gaz naturel de substitution en plus de l'hydrogène, à partir de la co-électrolyse de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone (rejeté par exemple par une usine) [21, 22]. Ce procédé, appelé « power-to-gas », renforce l'attrait de la technologie EVHT.

Actuellement, l'hydrogène n'est quasiment pas utilisé pour la production d'énergie. En revanche, l'industrie en consomme annuellement environ 50 millions de tonnes dans des domaines variés, notamment pour la production d'ammoniac et de méthanol ainsi que pour le raffinage du pétrole [23]. Cependant, la majorité de cet hydrogène est produite à partir d'autres procédés que celui de l'électrolyse de l'eau pour des raisons économiques. Ces derniers, basés sur l'utilisation d'hydrocarbures, sont néanmoins très polluants [23-25]. Enfin, les capacités de production d'hydrogène actuelles, si elles étaient employées pour produire de l'énergie, seraient très insuffisantes pour répondre à la consommation mondiale (seul ≈ 1.5 % des besoins en énergie seraient satisfaits) [23]. Le développement d'une filière industrielle de l'EVHT permettrait d'augmenter la production en vue d'une utilisation comme source d'énergie, dans le cadre d'un développement durable.

En conséquence, l'intérêt porté aux systèmes EVHT a nettement augmenté depuis la fin des années 2000, comme en témoigne le nombre de publications (cf. Fig. 3). Néanmoins, le déploiement à une échelle industrielle de l'EVHT se heurte actuellement à des problèmes de dégradation des performances du système, liés notamment à un endommagement mécanique de la cellule [25, 26]. Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude des performances électrochimiques et à la robustesse d'un système EVHT développé au laboratoire. Un ensemble de recommandations visant à minimiser le risque de rupture et à optimiser les performances électrochimiques du système clôt l'étude. Le chapitre suivant présente en détail le contexte et les objectifs de l'étude, ainsi que la démarche suivie.

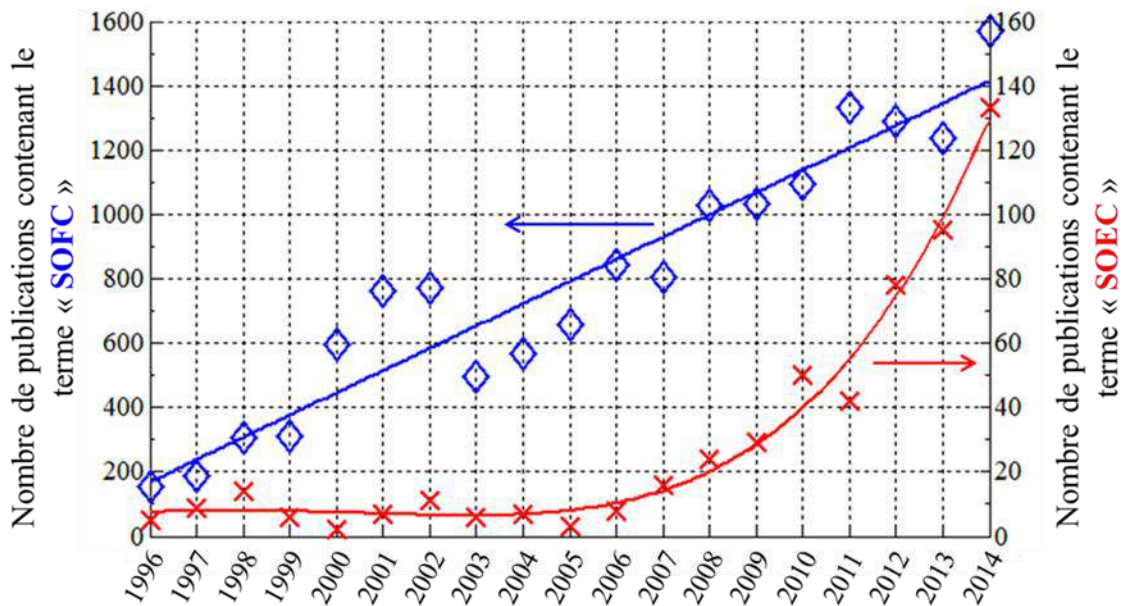


Figure IG-3 : Nombre de publications dans des revues internationales à comité de lecture contenant le terme SOFC (acronyme anglais pour pile à combustibles à oxydes solides) ou SOEC (acronyme anglais pour électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température).

Source : Science direct.

Références bibliographiques

- [1] Agence Internationale de L'énergie, Key World Energy Statistics, 2014.
- [2] Bilan énergétique de la France pour 2013, Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, Commissariat général au développement durable, Service de l'observation et des statistiques, juillet 2014.
- [3] BP Statistical Review of World Energy, June 2014.
- [4] Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014.
- [5] 2030 Climate and energy policy framework, Conclusions du conseil européen du 23/24 octobre 2014.
- [6] Un parc de production diversifié pour répondre à la demande d'électricité, EDF, Note d'information, juillet 2014.
- [7] S. B. Anwar, S. Ali, Massive energy storage systems for the renewable green energy revolution, International Journal of advanced research in engineering and technology, 2013, 4 (3), pp. 115-123.
- [8] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation, Applied Energy, 2015, 137, pp. 511-536.
- [9] M. Specht, U. Zuberbühler, F. Baumgart, B. Feigl, V. Frick, B. Stürmer, M. Sterner, G. Waldstein, Storing Renewable Energy in the Natural Gas Grid Methane via Power-to-Gas (P2G): A Renewable Fuel for Mobility, Proceedings of the 6th Conference « Gas Powered Vehicles – The Real and Economical CO2 Alternative », Stuttgart, 2011.
- [10] Memento sur l'énergie, CEA, 2014.
- [11] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, Catalysis Today, 2009, 139, pp. 244-260.
- [12] M. Ni, M. K.H. Leung, D. Y.C. Leung, Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), International Journal of hydrogen energy, 2008, 33, pp. 2337-2354.
- [13] C. Mansilla, J. Sigurvinsson, A. Bontemps, A. Marechal, F. Werkoff, Heat management for hydrogen production by high temperature steam electrolysis, Energy, 2007, 32, pp. 423-430.
- [14] R. Elder, R. Allen, Nuclear heat for hydrogen production: Coupling a very high/high temperature reactor to a hydrogen production plant, Progress in Nuclear Energy, 2009, 51 (3), pp. 500-525.
- [15] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38 (12), pp. 4901-4934.

- [16] The Hydrogen Economy : Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs, National Academy of Science, National Academies Press, Washington, DC, 2004.
- [17] C. Graves, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, K. S. Lackner, Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15, pp. 1–23.
- [18] CEA, Dossier les énergies renouvelables, l'hydrogène : distribution et stockage du dihydrogène (4/6), 2014.
- [19] G. Sandrock, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 293–295, pp. 877–888.
- [20] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (9), pp. 1121–1140.
- [21] J. Aicart, J. Laurencin, M. Petitjean, L. Dessemond, Experimental Validation of Two-Dimensional H₂O and CO₂ Co-Electrolysis Modeling, *Fuel Cells*, 2014, 14 (3), pp. 430–447.
- [22] J. Aicart, Modélisation et Validation Expérimentale de la Co-Électrolyse de la Vapeur d'Eau et du Dioxyde de Carbone à Haute Température, these, 2014.
- [23] CEA, Dossier les énergies renouvelables, l'hydrogène : Modes de production du dihydrogène (3/6), 2014.
- [24] R. Kothari, D. Buddhi, R. Sawhney. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and sustainable, Energy Reviews*, 2008, 12 (2), pp. 553-563
- [25] F. Lefebvre-Joud, J. Mougin, L. Antoni et al. Matériaux de la filière hydrogène production et conversion, *Les techniques de l'ingénieur N1205*, 2009.
- [26] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability, *Journal of Power Sources*, 2008, 182 (2), pp. 400–412.

CHAPITRE I

Contexte et objectifs de l'étude

1. PRESENTATION DE LA TECHNOLOGIE EVHT : DU PRINCIPE A L'OBJET PHYSIQUE	13
1.1. Le principe de fonctionnement	13
1.2. Les matériaux de la cellule	15
1.3. Le système complet	17
2. PRESENTATION DU SYSTEME EVHT ETUDIE	21
2.1. Architecture, cellule et SRU étudié	21
2.1.1. Architecture et matériaux de la cellule	21
2.1.2. Processus de fabrication de la cellule	23
2.1.3. Matériaux et géométrie du SRU	24
2.1.4. Protocole de démarrage du SRU	26
2.2. Problématiques associées au système étudié	27
3. OBJECTIFS ET CHAMPS D'INVESTIGATION DE L'ETUDE	31
3.1. Objectifs et démarche	31
3.2. Etat de l'art des champs d'investigation de l'étude	32
3.2.1. Etat de l'art des techniques de reconstruction tridimensionnelle d'une microstructure	32
3.2.2. Etat de l'art des modèles thermoélectrochimiques des EVHT	34
3.2.3. Etat de l'art des modèles thermomécaniques	35
4. CONCLUSION : ORGANISATION DU MEMOIRE.....	37
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	37

Chapitre I

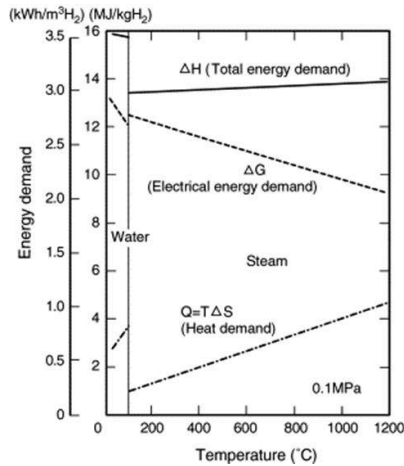
Contexte et objectifs de l'étude

Ce chapitre introduit dans un premier temps la technologie de l'électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température, désignée communément par l'acronyme EVHT ou SOEC pour *Solid Oxide Electrolysis Cell*. L'introduction commence par une description du principe de fonctionnement pour aboutir à une description du système complet (i.e. l'objet physique fonctionnel). La deuxième partie du chapitre est consacrée à la présentation de l'étude réalisée dans le cadre de ce mémoire. La géométrie et les matériaux du système EVHT analysé sont ainsi exposés, ainsi que les problématiques connues qui lui sont associées. Les objectifs du travail de thèse sont ensuite énoncés, de même que l'organisation du mémoire. Un état de l'art des champs d'investigation de l'étude terminent le chapitre.

1. Présentation de la technologie EVHT : du principe à l'objet physique

1.1. Le principe de fonctionnement

L'électrolyse de l'eau a été réalisée pour la première fois en 1800 par William Nicholson (1753-1815) et Anthony Carlisle (1768-1840) [1]. Cette réaction consiste à dissocier la molécule d'eau en hydrogène et en oxygène sous l'effet d'un courant électrique. L'électrolyse de la vapeur d'eau réalise cette opération à « haute température » avec la molécule d'eau sous sa forme gazeuse. Le fonctionnement à « haute température » (~600-900°C) permet d'apporter une partie de l'énergie requise sous forme de chaleur et présente plusieurs avantages. Premièrement, l'énergie totale nécessaire pour la réaction de dissociation de l'eau est abaissée par la vaporisation de l'eau. Deuxièmement, une fois l'eau sous forme gazeuse, la demande électrique diminue significativement avec la température bien que l'énergie totale augmente légèrement (cf. Fig. 1) [2]. Comme la production d'une puissance électrique est généralement plus chère qu'une production d'énergie thermique, il est avantageux de fonctionner à haute température. Enfin, l'utilisation de catalyseurs coûteux à base de métaux nobles tels que le platine est rendue inutile à ce niveau de températures. Les EVHT se définissent donc comme des convertisseurs électrochimiques (énergie électrique et thermique → gaz) opérant à haute température.



$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + T \times \Delta S(T)$$

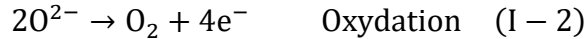
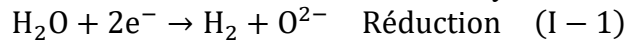
ΔH : Energie totale requise
(variation d'enthalpie de la réaction de dissociation de la molécule d'eau)

ΔG : Energie électrique requise
(variation de l'enthalpie libre, ou énergie de Gibbs)

$T \times \Delta S$: Chaleur requise
(la température multipliée par la variation d'entropie)

Figure I-1 : Energie requise pour produire de l'hydrogène à partir de la réaction de dissociation de l'eau en fonction de la température [2].

L'électrolyse de l'eau est basée sur les réactions d'oxydoréduction suivantes :



Ces dernières sont réalisées au sein d'électrodes poreuses, reliées par un électrolyte dense dans lequel les ions O^{2-} diffusent (cf. Fig. 2a). L'ensemble, électrodes et électrolyte, constitue une cellule, alimentée en gaz et en courant électrique. La réaction de réduction, comme celle d'oxydation, ne peut se produire qu'au contact entre un conducteur ionique (transport des ions O^{2-}), un conducteur électronique (transport des électrons e^-) et des pores (transport des espèces gazeuses H_2O , H_2 et O_2)¹. Ces zones sont appelées lignes de contacts triples². Seules les lignes appartenant aux réseaux percolants des conducteurs ioniques, électroniques et des pores sont susceptibles de participer à la réaction (cf. Fig. 2b). En effet, le réseau percolant (ou connecté) de chaque phase se définit par une continuité de la matière dans le volume de l'électrode, assurant ainsi l'approvisionnement des réactifs et l'évacuation des produits de la réaction électrochimique. Les segments de TPBs définis sur les réseaux connectés des phases sont nommés « lignes de contacts triples électrochimiquement actives »³.

¹ Ou un contact entre un conducteur mixte (électronique et ionique) et des pores.

² Noté par la suite sous son acronyme anglais : TPB, triple phase boundary

³ Noté par la suite sous son acronyme anglais : EATPB, Electrochemically active triple phase boundary

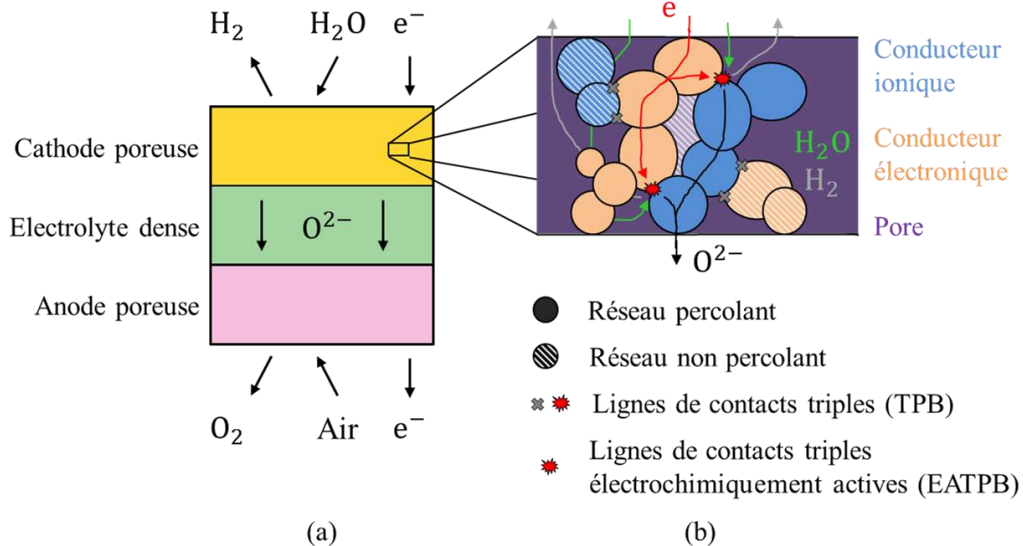


Figure I-2 : (a) Schéma de principe du fonctionnement d'un EVHT et (b) schéma des lignes de contacts triples (TPB et EATPB) pour la réaction de la réduction de la vapeur d'eau.

1.2. Les matériaux de la cellule

La cellule est invariablement constituée de trois matériaux : une électrode à hydrogène, un électrolyte et une électrode à oxygène. Ceux-ci partagent les exigences suivantes [3,4] : (i) être compatible avec les matériaux environnants du point de vue chimique et des dilatations thermiques, (ii) être stable, chimiquement et mécaniquement, dans les conditions de fonctionnement (température et atmosphère réductrice ou oxydante) de l'électrolyseur et (iii) être peu coûteux. Une cellule d'électrolyseur à haute température se rapproche d'une cellule pour pile à combustible, à la fois par son fonctionnement (inversé) et par sa conception. Par conséquent les matériaux utilisés pour les SOFCs [5-8] peuvent également être utilisés pour les SOECs. Des cellules SOFC ont ainsi été testées en mode SOEC, avec des performances acceptables [9, 10].

L'électrolyte : il assure le transport par migration (diffusion) des ions O^{2-} depuis l'électrode à hydrogène (respectivement oxygène) vers l'électrode à oxygène (respectivement hydrogène) en mode SOEC (respectivement SOFC). Le matériau doit satisfaire les spécifications suivantes [11] : (i) être un bon conducteur ionique et un isolant électronique, (ii) être imperméable aux gaz afin de séparer les atmosphères des compartiments anodique et cathodique. Le matériau d'électrolyte le plus couramment utilisé est une zircone yttrée constituée par un dioxyde de zirconium ZrO_2 stabilisé avec 3% ou 8% molaire d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , noté 3YSZ [12]. La teneur en yttrium varie selon les propriétés voulues : haute résistance mécanique pour la 3YSZ [13], haute conductivité ionique pour la 8YSZ [14]). Parmi les matériaux envisagés pour l'électrolyte, la zircone yttrée ne présente pas la conduction ionique la plus élevée à 800°C [11, 15]. Néanmoins, la perte ohmique liée à la résistance ionique du 8YSZ reste faible particulièrement dans le cas d'un électrolyte mince

[11]. Par rapport à ses concurrents à base de cérine [16] ou de gallates de lanthane [11], la zircone yttrée est moins onéreuse à produire [3] et est chimiquement plus stable sous une large gamme de pression partielle d'oxygène. Des électrolytes de zircone stabilisés au scandium [17, 18] sont également étudiés. Notons que la conductivité ionique plus élevée de ces matériaux alternatifs d'électrolyte permet de réduire la température d'utilisation (par exemple : 650°C [19] et 600°C [18]), ce qui autorise l'utilisation comme source thermique de la chaleur résiduelle issue de divers procédés industriels [18].

L'électrode à hydrogène : cette électrode correspond à la cathode de la cellule d'électrolyse puisqu'elle est le lieu de la réaction électrochimique de réduction de la vapeur d'eau en l'hydrogène. On note qu'elle correspond à l'anode de la pile SOFC puisqu'elle est le siège de l'oxydation de l'hydrogène en molécule d'eau. Quel que soit son mode de fonctionnement, l'électrode à oxygène doit répondre aux exigences suivantes [3, 4] : (i) faciliter les réactions électrochimiques de réduction, ou d'oxydation, de la vapeur d'eau (rôle électro-catalytique), (ii) être un conducteur mixte avec une bonne conductivité à la fois électronique et ionique (iii) présenter une microstructure poreuse continue autorisant un transport rapide des espèces gazeuses et (iv) maximiser les lignes de contacts triples électrochimiquement actives (EATPB). Trois catégories de matériaux poreux ont été étudiées pour remplir le rôle de l'électrode à hydrogène [3].

- La première génération considérée au début du développement des SOFC [20] correspond à des matériaux monophasiques purement conducteurs électroniques. Le nickel, en plus d'être économique, présente l'une des plus hautes activités électrochimiques pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène [21-23] ainsi qu'une haute conductivité électronique, ce qui en fait un candidat prometteur pour l'application. Néanmoins, l'usage du nickel seul présente trois inconvénients majeurs qui expliquent aujourd'hui l'absence d'électrodes à hydrogène de ce type [3]. Premièrement, l'absence de conduction ionique empêche la « délocalisation » des réactions électrochimiques hors de l'interface avec l'électrolyte dans le volume de l'électrode. En d'autres termes, les TPB sont restreints à la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte plan. Deuxièmement, à cause d'une température de fusion du matériau (1453°C [24]) trop faible, les pores peuvent se refermer en raison du frittage du nickel à la température de fonctionnement de l'électrolyseur. Enfin, le coefficient de dilatation thermique du nickel est trop éloigné de celui de la zircone, matériau classique de l'électrolyte ($\alpha_{Ni}^{20-800^{\circ}C} = 16.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ [25], $\alpha_{8YSZ}^{20-800^{\circ}C} = 10.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ [26]).

- La deuxième catégorie comprend des composites (généralement des cermets) dont la conductivité ionique et électronique est assurée indépendamment par un matériau dédié. Parmi les différents cermets, celui composé de nickel et de zircone yttrée 8YSZ ou 3YSZ (Ni-8YSZ ou Ni-3YSZ) est le plus couramment utilisé [12, 27]. Le concept d'un tel matériau a été pour la première fois introduit par Spacil [28] en 1970, pour remédier aux problèmes induits par l'utilisation du nickel seul, et reste toujours pertinent à ce jour. Le nickel est finement dispersé autour des particules de zircone yttrée [11]. La fonction du squelette de zircone est de stabiliser la structure poreuse, d'étendre la zone de réaction électrochimique et

de rendre compatible la déformation thermique de l'électrode avec les matériaux environnants [11]. Celle-ci est par ailleurs ajustable en faisant varier les fractions volumiques de nickel et de zircone yttrée du composite [25]. Des composites alternatifs, à base de céline [4, 29-31] ou de structures pérovskites [32-34] comme des chromomanganites de lanthane substitué au strontium (LSCM) [32] sont également à l'étude.

- La dernière catégorie regroupe des matériaux monophasiques présentant intrinsèquement une conduction mixte (matériaux appelés MIEC pour « Mixed Ionic/Electronic Conducting materials »). Ceux-ci présentent l'avantage de disposer d'une zone électrochimiquement active importante car localisée sur toute la surface du matériau [3]. Les MIEC sont cependant plus destinés à l'oxydation d'hydrocarbures [3, 4].

L'électrode à oxygène : cette électrode correspond à l'anode de la cellule d'électrolyse car elle est le lieu de la production d'oxygène via une réaction d'oxydation des ions oxygènes. En mode SOFC, elle correspond à la cathode de la pile siège d'une réaction de réduction des molécules d'oxygène. Le cahier des charges du matériau est semblable à celui de l'électrode à hydrogène (le rôle électro-catalytique est de faciliter les réactions électrochimiques et notamment la réaction d'oxydation des ions oxygènes). L'atmosphère oxydante empêche d'utiliser un métal pour la conduction électronique. Le matériau le plus répandu est un composite poreux de manganite de lanthane substitué au strontium (LSM) et de zircone yttrée [12], noté LSM-YSZ. Ce matériau présente de bonnes propriétés électro-catalytiques de réduction de l'oxygène [35] et une conduction électronique acceptable [36, 37]. Cependant, et malgré de bonnes performances en mode SOEC [10, 38, 39], une électrode à base de LSM ne semble pas être optimale pour ce mode de fonctionnement [40, 41]. De nombreuses solutions alternatives ont par conséquent été proposées, sous la forme de MIEC : ferrite de lanthane substituée au strontium (LSF) [30, 40], cobaltite de lanthane substituée au strontium (LSCo) [40], ferrocobaltite de lanthane substituée au strontium (LSCF) [42-45], ou encore ferrite de cuivre de lanthane substituée au strontium (LSCuF [30]).

1.3. Le système complet

Les fonctions de collectage du courant, de distribution des gaz et de l'étanchéité des compartiments anodique et cathodique sont remplies par d'autres éléments, qui une fois assemblés avec la cellule forment un système SOEC, appelé communément SRU (*Single Repeat Unit*) ou motif élémentaire. Dans le but d'assurer une plus grande production d'hydrogène, plusieurs SRU sont associés et forment un empilement (*stack*).

Architectures du système : Deux architectures principales de SRU existent : les configurations tubulaires et planaires (cf. Fig. 3). Dans la géométrie planaire, les SRUs sont interconnectés par des plaques métalliques (cf. Fig. 3b) tandis que les tubes sont électriquement connectés les uns aux autres par une céramique dense déposée sur la génératrice de chaque tube (cf. Fig. 3a). La configuration tubulaire (cf. Fig. 3a) présente

l'avantage de ne pas nécessiter de système d'étanchéité à haute température ce qui renforce sa robustesse, en particulier en cyclage thermique [46]. Néanmoins, le système souffre d'une mauvaise compacité et de faibles performances électrochimiques [46, 47]. L'architecture planaire (cf. Fig. 3b) en revanche procure à la fois une production élevée [48, 49] et une bonne compacité. Ces qualités expliquent qu'elle soit la plus répandue à ce jour, en dépit d'une complexité accrue pour réaliser l'étanchéité. On peut noter l'existence d'une architecture hybride (flat-tube) consistant à intégrer des cellules tubulaires dans une configuration planaire afin de cumuler les avantages des deux architectures classiques [50-53]. L'architecture planaire présente deux variantes sur l'épaisseur des couches de la cellule : la cellule à électrolyte ou à électrode (à hydrogène) support. La réduction de l'épaisseur de l'électrolyte entraîne une diminution des pertes ohmiques associée à la conduction des ions O^{2-} et mène à une augmentation des performances électrochimiques (ou à leur maintien pour une température de fonctionnement inférieure, ce qui permet de lever certaines restrictions sur les matériaux du SRU) [11, 49, 54-56]. La tendance actuelle étant de réduire la température de fonctionnement, la cellule à électrode support est par conséquent majoritairement utilisée [11]. Enfin, plusieurs configurations d'écoulement des gaz sont possibles pour une architecture planaire selon la géométrie de la cellule : écoulement radial pour une cellule circulaire, à co-courant, contre-courant ou écoulement croisé pour des cellules rectangulaires (cf. Fig. 4). La configuration à contre-courant conduit à des performances électrochimiques légèrement plus élevées [57].

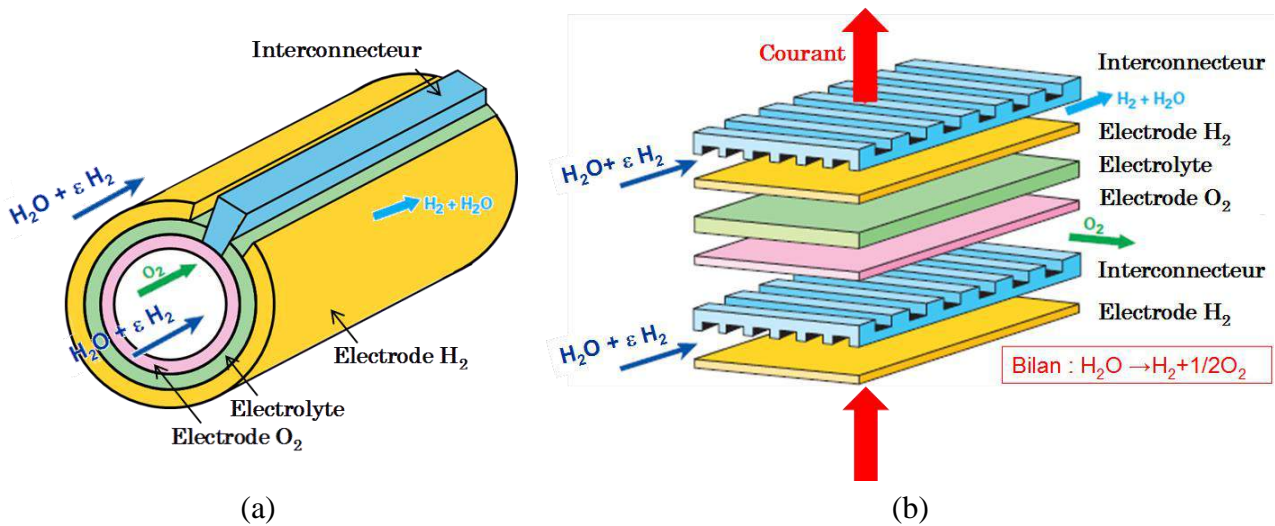


Figure I-3 : Architectures (a) tubulaire et (b) planaire.

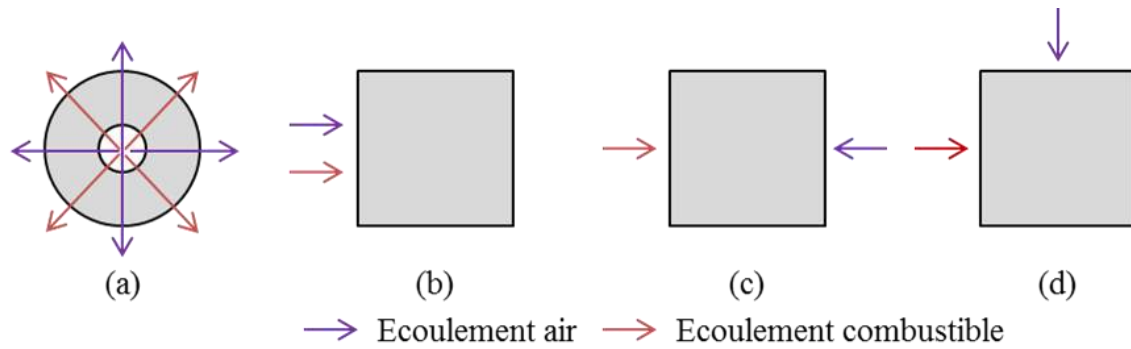


Figure I-4 : (a) écoulement radial pour une cellule circulaire et écoulement (b) co-courant, (c) contre-courant et (d) croisé pour une cellule rectangulaire en configuration planaire.

Le collectage du courant électrique : cette fonction est assurée par les interconnecteurs dans un empilement. Ceux-ci pourvoient également à la distribution des gaz dans la configuration planaire (cf. Fig. 3a et 4) et doivent satisfaire au cahier des charges suivant [56, 58] : (i) être un excellent conducteur électronique, (ii) être un conducteur thermique acceptable afin de réduire le gradient thermique en fonctionnement, (iii) être stable sous les conditions d'opérations (température et atmosphère réductrice et oxydante), (iv) être compatible avec les matériaux environnants du point de vue chimique et des dilatations thermiques, (v) être imperméable à l'oxygène et à l'hydrogène, (vi) avoir une bonne tenue mécanique aux températures élevées de fonctionnement et (vii) être facile à fabriquer et bon marché. Deux types d'interconnecteurs existent principalement [56, 58] : des alliages céramiques et des alliages métalliques.

- Parmi les céramiques, la chromite de lanthane (LaCrO_3) est la plus utilisée comme interconnecteur [58, 59]. Elle présente une conductivité électrique acceptable en conditions d'opérations [60], une dilatation thermique proche de celle de la zircone yttrée [61], une bonne stabilité en atmosphère réductrice et oxydante [62], et ses propriétés peuvent être améliorées par dopage [59]. Néanmoins, en raison du coût élevé du lanthane, de la difficulté à usiner une céramique et d'atteindre la densification complète du matériau [58], des alternatives ont été recherchées.

- L'abaissement de la température de fonctionnement en passant d'une cellule à électrolyte support à électrode support a permis l'utilisation de matériaux métalliques pour l'interconnecteur [56]. Ceux-ci offrent une haute résistance mécanique ainsi qu'une meilleure conductivité électronique et thermique [58]. La plupart des interconnecteurs métalliques sont des alliages à base de chrome (Cr, Fe-Cr ou Ni-Cr) afin d'assurer une résistance à l'oxydation, via la création d'une couche d'oxyde Cr_2O_3 continue [58, 63]. Un matériau classique des interconnecteurs métalliques est le Crofer 22 APU, un acier inoxydable ferritique spécialement développé pour les piles à combustibles [64]. Un des avantages majeurs des interconnecteurs métalliques par rapport aux interconnecteurs céramiques est leur coût de fabrication inférieur [58, 63].

L'étanchéité des compartiments anodique et cathodique : la configuration planaire nécessite un matériau et un design spécifique pour assurer l'étanchéité à haute température. Les spécifications sur les joints d'étanchéité pour la configuration planaire sont les suivantes [65-67] : (i) assurer l'étanchéité à hautes températures, (ii) être stable sous les conditions d'opérations (température et atmosphère réductrice et oxydante), (iii) être compatible avec les matériaux environnants du point de vue chimique et des dilatations thermiques (i.e. le joint doit pouvoir supporter plusieurs cycles thermiques), (iv) être résistant aux différences de pression et enfin (v) être un bon isolant électronique [68]. Il existe actuellement plusieurs types de solutions d'étanchéité: des joints compressifs (cf. Fig. 5a), des joints compliants collés (*Bonded Compliant Seal*, BCS) (cf. Fig. 5b) et des joints rigides collés (cf. Fig. 5c).

- Les joints compressifs sont des matériaux déformables sous l'effet d'une charge de compression, généralement élaborés à base de mica, d'alumine ou de fibres de céramiques [68]. Leur principal avantage est de résister aux cycles thermiques et d'être facilement remplaçables, puisque qu'ils ne sont pas collés aux autres composants du SRU [69]. Néanmoins, ils présentent un taux de fuite élevé, supérieur à celui d'un joint vitrocéramique (y compris pour le mica considéré comme le meilleur matériau testé [68, 70, 71]), et se dégradent en cyclage thermique [72]. Le mica réagit de plus avec le Crofer 22 APU (matériau classique des interconnecteurs métalliques) conduisant à la formation accélérée d'une couche d'oxyde de chrome [73]. Par ailleurs, la nécessité d'appliquer une charge constante et homogène pour assurer l'étanchéité impose une conception complexe et donc coûteuse [74, 75].

- Les joints compliants sont des matériaux déformables où les déformations thermiques du SRU sont transférées et absorbées sous la forme de déformations élastique et plastique. Ce principe garantit un niveau de contrainte acceptable en cyclage thermique [76, 77]. Les métaux utilisés présentent cependant une mauvaise tenue en atmosphère réductrice et oxydante (à l'hydrogène en particulier), menant à la formation de pores et de fissure, et donc de fuites [78-83]. Enfin, les matériaux utilisés étant conducteurs électroniques, une couche isolante doit leur être appliquée pour éviter un court-circuit [65].

- Les joints rigides collés correspondent à un groupe de vitrocéramiques, généralement des verres borosilicates ou silicates alcalinoterreux [68]. Au-delà de la température de transition vitreuse de la phase verre, $T_{g\ PAT}$, les vitrocéramiques « coulent » sur les interfaces des matériaux environnants et forment un joint hermétique via des liaisons physicochimiques d'interface. De part leur nature, les vitrocéramiques offrent une étanchéité supérieure comparée aux joints compressifs et compliants [68, 84]. Les propriétés du matériau dépendent de sa composition et de sa structure. Elles sont donc ajustables [68, 85, 86], bien que les relations entre composition chimique, microstructure et performance de l'étanchéité ne soient pas encore aujourd'hui complètement déterminées [68]. Enfin, la résistance électrique ainsi que la stabilité chimique sont suffisantes pour l'application [73]. Le principal écueil lié à leur utilisation réside dans leur mauvaise tenue mécanique en cyclage thermique. En effet, en dessous de la température de transition vitreuse, leur rigidité devient très importante et peut conduire à la rupture du matériau [87-90]. Par ailleurs, le couple

vitrocéramique/interconnecteur doit être judicieusement choisi sous peine d'induire de fortes interactions chimiques [91, 92]. Les vitrocéramiques restent néanmoins les matériaux d'étanchéité les plus utilisés pour l'application [68, 73, 93].

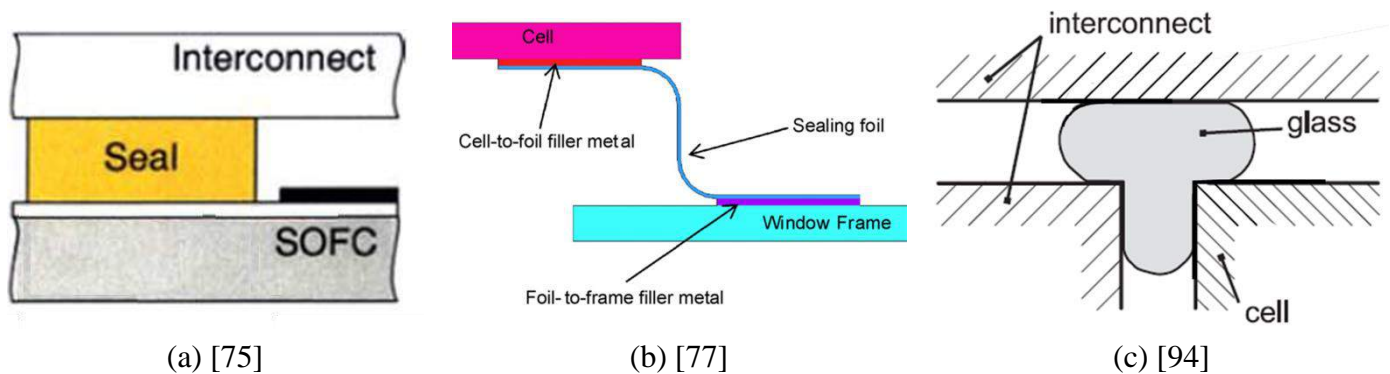


Figure I-5 : solutions d'étanchéité : (a) joints compressifs, (b) joints compliants collés et (c) joints rigides collés.

Couches de protection et de contacts électriques : Aux matériaux des interconnecteurs s'ajoutent également des revêtements de protection et de contact électriques. Les premiers sont présents côté anodique (sous atmosphère oxydante) et permettent d'éviter la corrosion de l'interconnecteur. Les seconds ont pour objectif de réduire les résistances de contacts électriques entre les électrodes et les interconnecteurs [11, 58]. Ils correspondent généralement à une grille de nickel côté cathodique et une fine couche de LSM ou de cobaltite partiellement frittée côté anodique.

2. Présentation du système EVHT étudié

2.1. Architecture, cellule et SRU étudié

2.1.1. Architecture et matériaux de la cellule

Le système EVHT étudié au laboratoire est basé sur une architecture planaire, à électrode (à hydrogène) support avec un écoulement des gaz en contre-courant. La cellule est fournie par le centre de recherche Forschungszentrum Jülich (FZJ) [11, 95]. L'électrolyte est en zircone yttrée dense (8YSZ). L'électrode à hydrogène est un cermet poreux composé de nickel et de zircone yttrée (Ni-8YSZ). Les proportions massiques de Ni et de YSZ sont de 50% (soit une proportion volumique de 40 % pour Ni et 60% pour YSZ). La microstructure de l'électrode à hydrogène est optimisée en deux couches de microstructure différente, chacune dédiée à un rôle spécifique [11]. Une première couche épaisse (~1 mm d'épaisseur), nommée cermet support, remplit principalement le rôle de support mécanique de la cellule. Elle présente une microstructure grossière (i.e. avec des pores larges) dans le but d'améliorer la diffusion des gaz. La deuxième couche, dite couche fonctionnelle, correspond à une couche

mince poreuse ($\sim 10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) dans laquelle la réduction de la vapeur d'eau est supposée se dérouler. Elle dispose d'une microstructure plus fine pour favoriser les réactions électrochimiques. L'électrode à oxygène poreuse est également composée de deux sous-couches. Une couche mince ($\sim 10 \mu\text{m}$ d'épaisseur), appelée couche fonctionnelle anodique et constituée de manganite de lanthane substitué au strontium et de zircone stabilisée à l'yttrium (LSM-8YSZ). Elle sert de milieu actif pour la réaction d'oxydation des ions oxygènes. Une deuxième couche un peu plus épaisse ($\sim 40 \mu\text{m}$ d'épaisseur), nommée collecteur de courant anodique, joue le rôle de conducteur électronique. Une microstructure typique des cellules FZJ étudiée dans ce travail est affichée en Fig. 6. Les dimensions de la cellule étudiée sont indiquées en Fig. 7. Dans la géométrie du SRU étudiée, la surface active des cellules est de $100 \times 100 \text{ mm}^2$ (cf. Fig. 7).

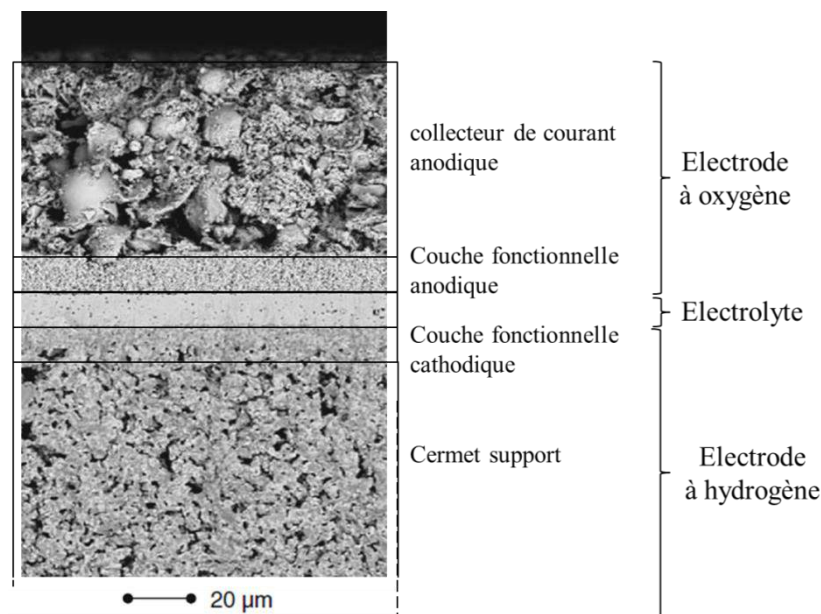


Figure I-6 : Vue en coupe obtenue par microscopie électronique à balayage de la microstructure d'une cellule FZJ typique à électrode support [11]. Le cermet Ni-8YSZ est dans son état réduit Ni-8YSZ.

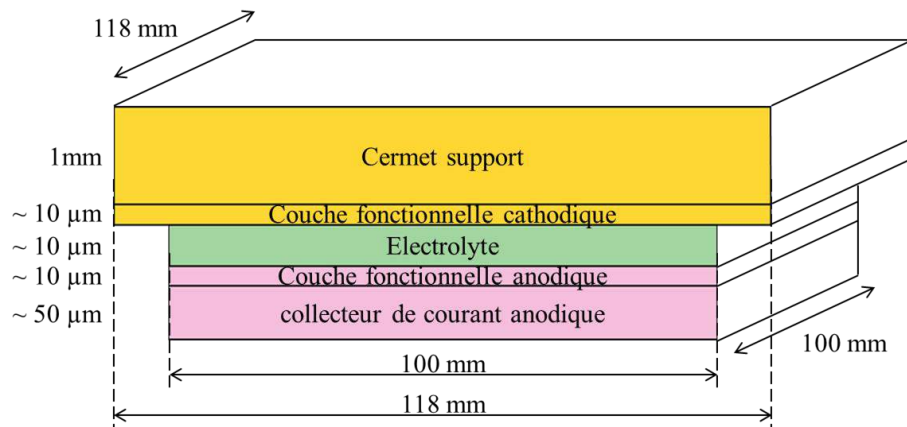


Figure I-7 : Dimensions de la cellule FZJ étudiée.

2.1.2. Processus de fabrication de la cellule

Plusieurs procédés de fabrication des cellules sont actuellement mis en œuvre [3, 11, 95-98]. L'objectif de ce paragraphe est de donner une brève description des principales étapes de mise en forme de la cellule FZJ étudiée. L'élaboration de cette cellule typique se décompose en plusieurs opérations successives [11, 95] : (i) le cermet support est obtenu par la technique de coulage en bande, (ii) la bande de matériau à cru est frittée sous air à 1250°C [97], (iii) la couche fonctionnelle cathodique et l'électrolyte sont déposées l'une après l'autre par sérigraphie sur le support, (iv) l'ensemble est co-fritté à 1400°C sous air, (v) la couche fonctionnelle anodique et le collecteur de courant anodique sont déposés successivement par sérigraphie pour former la cellule complète et (vi) l'ensemble est co-fritté à 1100°C (toujours sous air).

On note que les couches sont frittées séparément en raison de la température élevée requise pour densifier l'électrolyte (en effet, la température de 1400°C nécessaire pour le co-frittage de l'électrolyte avec le cermet induirait une démixtion de la structure pérovskite du LSM accompagnée d'une réactivité du strontium avec la zircone [11]). On note également qu'une température de frittage élevée mène à des particules plus grossières, ce qui est avantageux pour la conductivité, mais réduit la densité des lignes de contacts triples et mène à une diminution des performances électrochimiques [11, 99].

Parmi les procédés existants pour l'élaboration du cermet support, le coulage en bande est la voie la plus couramment utilisée [3, 11]. Une suspension apte au coulage est requise pour la production de la bande. Celle développée par le FZJ [11, 98] est détaillée ci-après. Le pourcentage massique des poudres d'oxyde de nickel et de zircone stabilisée avec 8% d'yttrium est respectivement de 56% et 44%. Les poudres sont mises en suspension dans un mélange de solvants. Un dispersant est rajouté pour détruire les agglomérats afin d'obtenir une distribution homogène des particules. D'autres additifs organiques, (liant, plastifiant...) sont ensuite ajoutés en proportions telles que la suspension possède les propriétés adéquates [100]. La porosité désirée dans l'électrode finale est assurée par l'ajout d'agents porogènes (tels que des polymères, de l'amidon de riz ou du graphite) [3, 11]. La suspension est ensuite coulée selon le procédé [101] illustré par la Fig. 8 et la bande de matière obtenue est séchée pour évaporer le solvant. La géométrie désirée est ensuite découpée ou poinçonnée. La microstructure finale obtenue après frittage dépend de la température de frittage mais également de la taille des grains de poudre utilisés, des additifs organiques et du protocole de coulage [98].

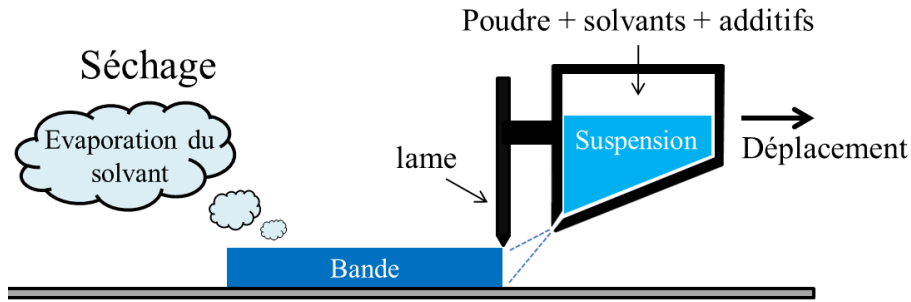


Figure I-8 : Processus de fabrication du cermet support de l'électrode à hydrogène par coulage en bande.

Une fois découpé et fritté, le substrat NiO-YSZ sert de support aux autres composants de la cellule qui sont déposés pour la cellule FZJ par sérigraphie [11]. Une pâte (composée typiquement d'une poudre, d'un liant et d'un solvant) est pressée par un racloir à travers une grille sur un support, comme illustrée en Fig. 9. Cette technique permet d'obtenir des couches d'une épaisseur comprise entre 5 et 100 μm .

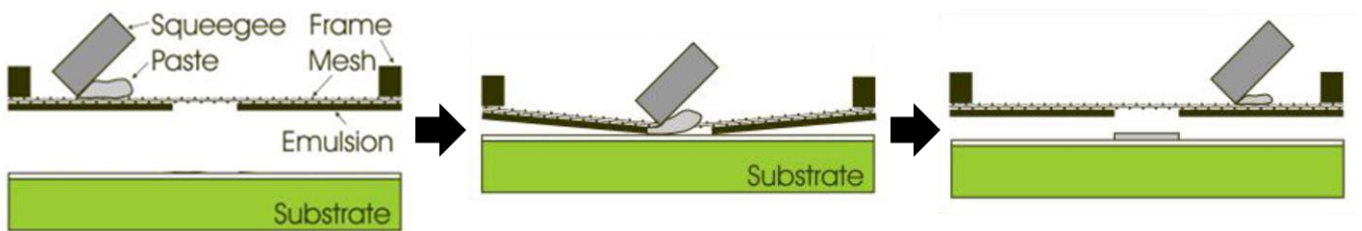


Figure I-9 : Processus de fabrication des couches minces (électrolyte et électrode à oxygène) par sérigraphie [102].

L'électrode à hydrogène de la cellule en fin du processus de fabrication est dans son état oxydé (soit non conducteur électronique). Une étape de réduction est donc nécessaire avant de mettre sous courant la cellule.

2.1.3. Matériaux et géométrie du SRU

L'électrolyseur étudié dans le cadre de la thèse est basé sur un design développé au laboratoire. La Fig. 11 représente une vue éclatée de la géométrie du SRU qui détaille l'ensemble de ses composants :

L'interconnecteur utilisé est un alliage commercial : le Crofer® 22 APU [64], un acier inoxydable ferritique spécialement développé pour les piles à combustibles. Ses dimensions, simplifiées, sont $165 \times 165 \times 10 \text{ mm}$. La distribution des gaz est assurée par deux caractéristiques de la géométrie des interconnecteurs (cf. Fig. 10). L'arrivée et la sortie des gaz sont réalisées par des baignoires (de section $a \times b = 3 \times 3 \text{ mm}^2$) en amont et en aval des compartiments anodique et cathodique. Ces baignoires sont reliées entre elles dans chaque compartiment par un ensemble de 49 canaux parallèles (cf. Fig. 10b) assurant l'approvisionnement et l'évacuation des gaz en contact avec la cellule.

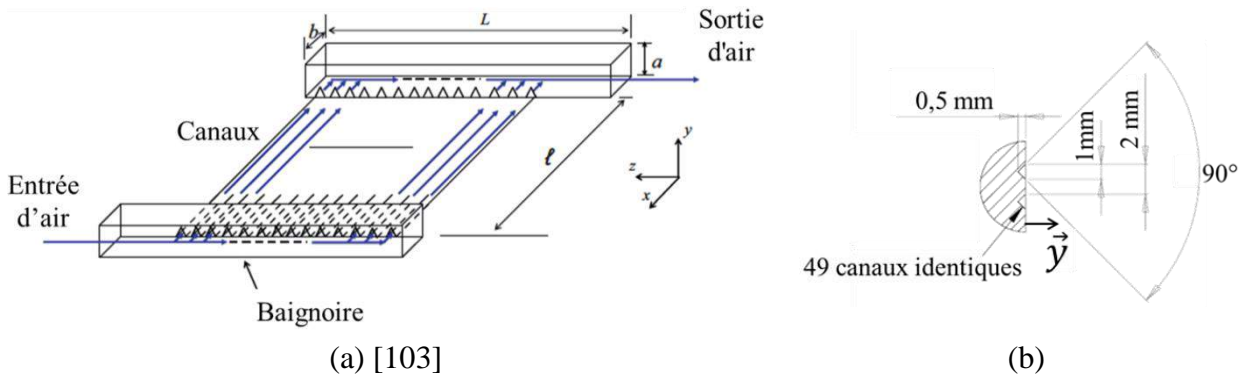


Figure I-10 : (a) principe de distribution des gaz et (b) schéma des canaux de distributions.

Les deux compartiments sont scellés à l'extrémité de la cellule par une pâte vitrocérrique commerciale correspondant à un verre borosilicate (G018-311 Schott [104]). Lors de sa déposition initiale à la température ambiante, ce matériau se présente sous la forme d'une pâte non rigide. Comme illustré en Fig. 11a, la vitrocérrique est associée à un cadre de section $0.7 \times 0.7 \text{ mm}^2$ de Macor[®] [105], une vitrocérrique usinable constituée de fluorophlogopite (mica) et de verre borosilicate. Par ailleurs, une feuille de Mica (thermiculite[®] 866 [106]) est intercalée entre deux plaques d'interconnecteur sur la périphérie du SRU pour limiter l'écoulement de la pâte de verre et contribuer à l'isolation électrique.

Dans le compartiment à hydrogène, le revêtement de protection est une couche de nickel d'une épaisseur de $5 \text{ }\mu\text{m}$ déposée par électro-déposition sur l'interconnecteur. La couche de contact est composée de deux grilles de nickel (cf. Fig. 11b). Une première, en contact direct avec l'électrode, d'une densité de $3600 \text{ mailles.cm}^{-2}$ et d'une épaisseur de $100 \text{ }\mu\text{m}$. Une deuxième, par-dessus, d'une densité de $100 \text{ mailles.cm}^{-2}$ et d'une épaisseur de $500 \text{ }\mu\text{m}$. Dans le compartiment à oxygène, le revêtement de protection est une couche d'une épaisseur de $5 \text{ }\mu\text{m}$ de Co_2MnO_4 obtenue par déposition sur l'interconnecteur de Co_2Mn par dépôt physique en phase vapeur, suivie de son oxydation à l'air. La couche de contact est un revêtement d'une épaisseur de $50 \text{ }\mu\text{m}$, déposée par sérigraphie sur les sommets des canaux de distribution de l'interconnecteur puis séchée à 200°C avant le montage du SRU (cf. Fig. 11b). Sa composition est similaire à celle de l'électrode (i.e. LSM) afin d'optimiser la résistance de contact électrique entre l'interconnecteur et l'électrode [107]. On note que les canaux de distribution des gaz associés aux revêtements de contact occupent la superficie de l'électrode O_2 correspondant à la surface active de la cellule (cf. Fig. 7b).

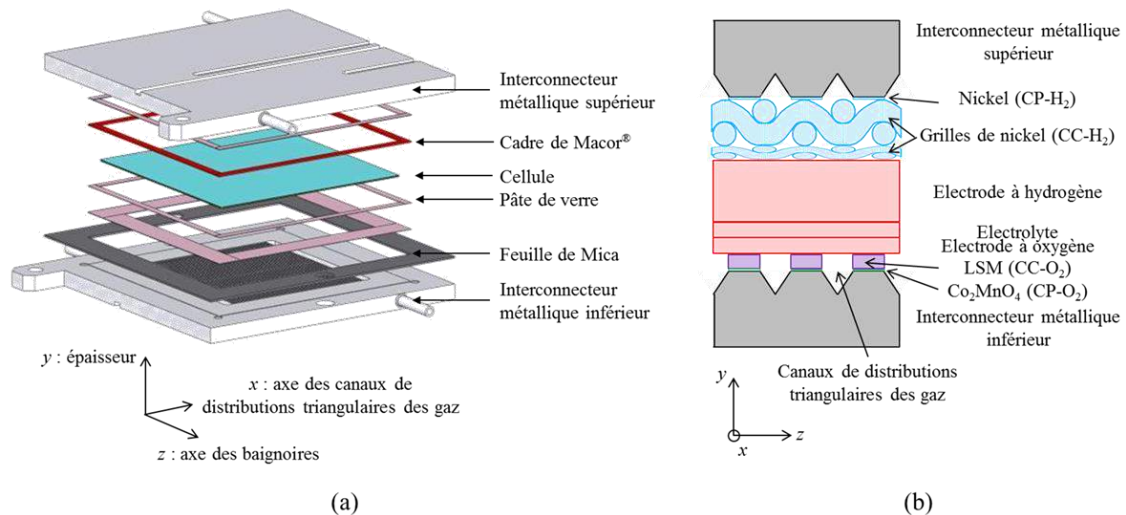


Figure I-11 : Schéma (a) du SRU (vue éclatée) et (b) de l'ensemble des couches du SRU en son centre (les notations CP et CC indiquent respectivement les couches de protection et de contact).

2.1.4. Protocole de démarrage du SRU

Une fois le SRU assemblé¹ à température ambiante, la mise en route de l'électrolyseur est effectuée en trois étapes résumées ci-après :

- L'étanchéité des compartiments anodique et cathodique est réalisée à haute température (900°C pendant 1h30). Par ailleurs, ce traitement thermique confère au joint vitrocéramique sa rigidité en dessous de sa température de transition vitreuse. Cette étape est effectuée avec un balayage sous air côté électrode à oxygène et un balayage sous azote côté électrode à hydrogène.
- La réduction du cermet ($\text{NiO-8YSZ} \rightarrow \text{Ni-8YSZ}$) est effectuée à la température du four en fonctionnement (800°C) sous une atmosphère réductrice (H_2).
- Le contact électrique entre la cellule et les interconnecteurs ainsi que l'étanchéité des gaz sont optimisés en appliquant une charge mécanique (appelée pression d'assemblage) sur le SRU. Celle-ci est imposée par un vérin pneumatique localisé au-dessus du four. La charge est transmise à la face supérieure de l'empilement par l'intermédiaire d'une tige métallique. Sa valeur est de 200 kg (soit 0.735 kg.cm^{-2} sur la surface de l'interconnecteur) et reste constante. Dans cette étape, les gaz utilisés sont un mélange de vapeur d'eau (90%) et d'hydrogène (10%, pour éviter la ré-oxydation du cermet) côté cathodique et un balayage air côté anodique.

La cellule est ensuite polarisée afin de commencer la production d'hydrogène. Les variations de températures pour la mise en route comme pour les cycles de marche-arrêt sont réalisées avec une rampe de 1°C/min. Cette faible vitesse permet d'éviter l'apparition de gradients de température importants dans la structure liés à des transitoires [108].

¹ Le procédé d'assemblage du SRU est confidentiel et ne peut être divulgué dans ce document.

2.2. Problématiques associées au système étudié

Contrairement au mode SOFC, le fonctionnement des systèmes EVHT a été à ce jour peu étudié. Il est cependant important de noter que le fonctionnement de l'électrolyseur sous un mélange H_2/H_2O semble induire une gestion thermique et électrochimique particulièrement délicate. Par exemple, des phénomènes de forte élévation de température peuvent survenir pour des polarisations supérieures au thermoneutre [103]. Ces fonctionnements sont couplés à plusieurs phénomènes qui sont susceptibles d'entraîner soit une dégradation continue des performances, soit un endommagement définitif du système [109, 110]. Le choix du mode de fonctionnement mais aussi de l'architecture et des matériaux conditionne l'apparition de ces dégradations.

Ce chapitre se propose de détailler les problématiques associées au système EVHT présenté ci-dessus, correspondant à un assemblage planaire constitué de cellules à cermet support, de plaques d'interconnection métalliques et d'une solution d'étanchéité à base de joints collés (vitrocéramique) :

Problèmes spécifiques au choix d'une cellule à électrode support : dans cette configuration, la déformation du cermet support entraîne celle de l'électrolyte mince. Une première conséquence est que ce dernier emmagasine ainsi une grande quantité d'énergie élastique lors du refroidissement à la température ambiante, ce qui induit un fort risque de délaminage de l'interface électrolyte-électrode [111]. Par conséquent, l'amorçage d'une fissure d'interface pendant le fonctionnement de la cellule est susceptible de provoquer le décollement complet de la couche lors du retour à température ambiante. Ce risque est marqué dans le cas d'une cellule à électrode support mais ce scénario est peu plausible pour une géométrie à électrolyte support [112]. Un tel délaminage de l'électrode O_2 a été observé lors d'un fonctionnement en électrolyse [113, 114] (cf. Fig. 12a) et plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'amorçage d'une fissure d'interface [114-119]. Ce phénomène étant observé dans la zone où le taux d'oxygène produit est le plus élevé [113], il semble qu'il soit spécifique au mode SOEC (comme observé par Virkar et al. [120]). On note que le décollement de l'électrolyte mène à une réduction de la surface active, d'où une diminution des performances électrochimiques.

Une deuxième conséquence est le risque de fissuration élevé de l'électrolyte et/ou de l'électrode à oxygène en cas de ré-oxydation du cermet. En effet, les particules de nickel en présence d'une atmosphère oxydante, due à une alimentation en hydrogène interrompue et/ou une étanchéité imparfaite, s'oxydent ce qui entraîne une expansion volumique du support [121]. Les couches minces, mises en traction, se fissurent (cf. Fig. 12) [122, 123]. La rupture de l'électrolyte signifie la perte de la cellule.

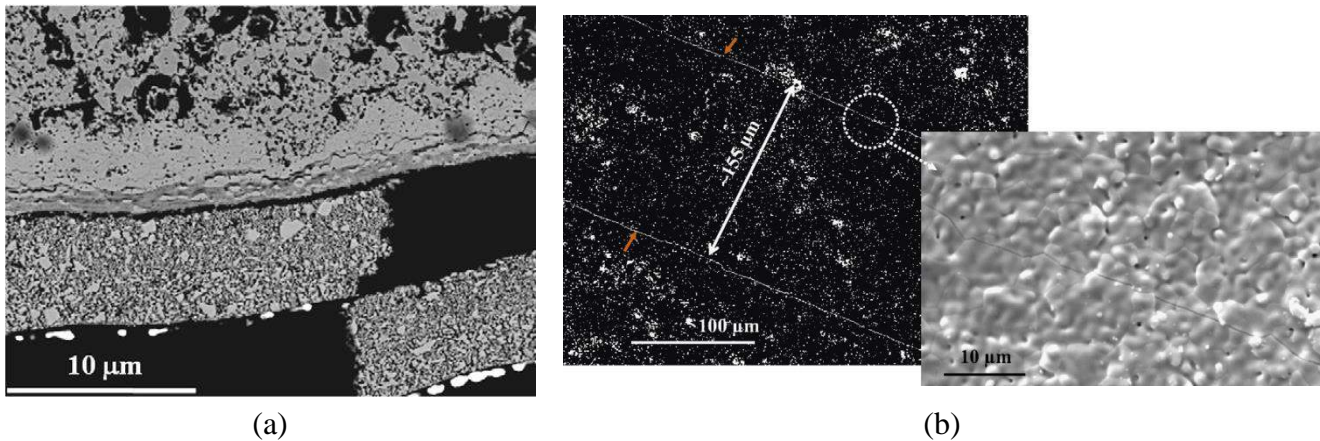


Figure I-12 : Observation réalisée sur une cellule à électrode support LSM-YSZ/YSZ/Ni-YSZ à température ambiante : (a) délaminage de l'électrode à oxygène [114] et (b) fissuration de l'électrolyte après une ré-oxydation partielle du cermet [122].

Problèmes spécifiques au mode de fonctionnement SOEC et à l'électrode à oxygène LSM-YSZ : le fonctionnement en mode SOEC, sous une forte pression partielle d'oxygène dans le compartiment anodique, présente l'avantage de rendre thermodynamiquement défavorable la réaction de la phase LSM avec la zircone (observée en mode SOFC [124, 125]). Il n'empêche cependant pas, a priori, un deuxième mécanisme de dégradation de l'électrode : la diffusion du Mn dans la zircone [110, 126]. L'observation a révélé une accumulation de manganèse dans les joints de grains [126] pouvant entraîner (i) une diminution de la conductivité ionique de la zircone [126], (ii) une augmentation de sa conductivité électronique [110, 127], ou encore (iii) une fragilisation des joints de grains menant à l'apparition de microfissures [126]. Par ailleurs, comme indiqué précédemment, le fonctionnement en mode SOEC favorise le délaminage de l'électrode à oxygène [120]. Enfin, la contamination au chrome de l'électrode à oxygène par l'interconnecteur [58, 113] (commune aux fonctionnements SOFC et SOEC) mène à une dégradation des performances électrochimiques de l'électrode.

Problèmes spécifiques au cermet Ni-YSZ : une agglomération des particules de nickel du cermet en fonctionnement stationnaire [12, 42, 128] et en cycles thermiques [129, 130] a été observée. Ce phénomène est fortement dépendant de la composition, de la microstructure et des conditions expérimentales [3]. L'accroissement de la taille des particules de nickel mène à une diminution des lignes de contacts triples et donc à une diminution des performances électrochimiques [130]. Les incompatibilités de déformations thermiques entre les phases nickel et zircone sont susceptibles d'engendrer une microfissuration dans le squelette de zircone [25]. Ces phénomènes, ainsi que l'éventuelle recristallisation du nickel [131], pourraient expliquer l'évolution des propriétés thermoélastiques (macroscopiques) observée sur le cermet en cyclage thermique [25, 132]. Par ailleurs, la contamination des sites actifs (EATPB) de l'électrode à hydrogène par des impuretés provenant des différents composants du SRU [12, 119, 133] nuisent à ses performances électrochimiques.

Problèmes spécifiques au choix d'un joint rigide collé : la rigidité du joint d'étanchéité à l'ambiante peut mener à de la fissuration aux interfaces ou dans le matériau au cours des cycles thermiques [90, 134]. La pâte de verre peut se décoller des autres composants du SRU si une contrainte excessive en compression est générée à l'interface, ou au contraire se fissurer si une contrainte excessive en tension est générée à l'interface ou dans le matériau [134]. Par ailleurs, les interactions pâte de verre / interconnecteurs mènent à la corrosion accélérée de ceux-ci, voire à la formation d'un pont de matière entre les deux plaques d'interconnexions provoquant un court-circuit [92]. Elles peuvent également générer une couche intermédiaire poreuse sur l'interface entre les deux matériaux, réduisant ainsi sa résistance mécanique [68]. Notons que la résistance à l'interface semble être pilotée par les défauts de surface induits par les interactions avec les matériaux environnants [135]. Celle-ci présente une dépendance à la surface sollicitée en traction, à la vitesse de montée en charge ainsi qu'au temps de sollicitation [135, 136]. Müller et al. [94] ont montré que la géométrie de la pâte de verre influe sur son état de contrainte et que l'amorçage de la rupture est attendu à l'interface entre l'interconnecteur et la pâte verre. Les fissures peuvent ensuite se propager dans la vitrocéramique dans les modes I (ouverture) et II (cisaillements) [137]. Notons que ce dernier mode semble dominer la rupture du matériau [94, 138]. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur la résistance aux cycles thermiques des pâtes de verre [68]. Notons que B. Sun et al. [132] ont mis expérimentalement en évidence une augmentation du taux de fuite après 15 cycles thermiques et une rupture du joint d'étanchéité après 25 cycles thermiques.

Au-delà de sa température de transition visqueuse ($T_{g\text{PAT}}$), la pâte de verre est visqueuse et relaxe ses contraintes. Cette viscosité pourrait réduire les fissures existantes [139-141]. Néanmoins, il n'est pas recommandé de choisir une température de transformation trop faible pour éviter un écoulement excessif de la vitrocéramique. Enfin, les propriétés thermomécaniques de la pâte de verre sont amenées à évoluer en fonctionnement (dévitrification, changements de composition et de microstructure dus aux phénomènes de diffusion avec les matériaux environnants) [68, 142].

Problèmes spécifiques aux couches de protection et de contact : des pores ont été observés après un fonctionnement en mode SOEC sur les interfaces couche de contact / couche de protection / interconnecteur du compartiment à oxygène (cf. Fig. 13) [143]. Ceux-ci indiquent la fragilité de ces interfaces et leur possible délaminage. Dans le compartiment à hydrogène, le nickel diffuse des grilles vers l'interconnecteur, tandis que les éléments Fe, Cr et Mn diffusent en sens inverse [126].

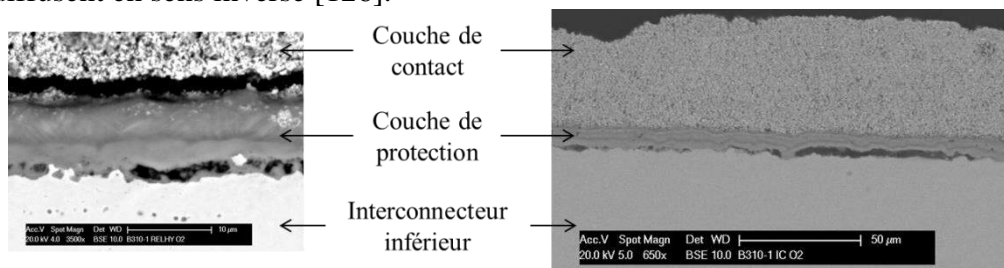


Figure I-13 : formation de pores aux interfaces couche de contact – couche de protection –

interconnecteur dans le compartiment à oxygène. Observation réalisée après un essai de 4400 heures [143].

Problèmes thermomécanique lié à l'intégration de la cellule dans son environnement SRU/stack : intégrées dans un empilement, les cellules ne peuvent pas se déformer librement. Il en résulte une interaction thermomécanique forte entre les différents composants de l'électrolyseur conduisant à des chargements et des risques spécifiques d'endommagement. Ces contraintes de structure sont par nature fortement dépendantes de la géométrie étudiée. Néanmoins un certain nombre de grandes tendances peuvent se dégager. En cycles de marche / arrêt du système, il a été observé qu'un nombre suffisamment important de cycles thermiques induit une dégradation des performances électrochimiques [110, 129, 130]. L'analyse et la compréhension de ces dégradations ne sont pas encore clairement établies.

Néanmoins, il est établi que la dégradation mécanique des empilements planaires dépend de la vitesse de chauffage ou de refroidissement. Pour des séquences de montée ou descente « rapide » en température (i.e. $> 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$), l'empilement est susceptible d'être endommagé [108]. Cette dégradation est attribuée à des contraintes mécaniques dues à des gradients de températures transitoires. En effet, lors d'un refroidissement rapide, la chute de température est hétérogène dans le volume du stack : la température de surface est plus faible que celle régnant au cœur de l'empilement. Par ailleurs, on peut supposer que l'interconnecteur métallique se refroidit plus rapidement que les composants céramiques, ce qui accentue encore les dilatations différentielles transitoires au sein de l'empilement [111].

Au-delà des évolutions intrinsèques du cermet en cycle thermique, Nakajo et al. [144, 145] ont montré l'importance de la solution d'étanchéité retenue ainsi que l'interaction (frottement) de la cellule avec l'interconnecteur. Il a ainsi établi une possible perte de contact électrique entre la cellule et l'interconnecteur au cours des cycles thermomécanique.

En fonctionnement sous courant, les gradients thermiques apparaissent et vont également pouvoir générer des contraintes fortement dépendantes de la structure de l'électrolyseur. Contrairement au mode pile à combustible, peu ou pas d'études complètes ont été menées en mode d'électrolyse, et ce malgré des gradients de température potentiellement important. En mode SOFC, Laurencin et al. [111, 146] ont montré par exemple pour une architecture axisymétrique qu'une alimentation de la pile directement sous méthane limite les gradients de température. Dans ces conditions, le risque d'endommagement se restreint au cermet mais reste peu plausible pour une polarisation raisonnable des cellules. Pour une géométrie longitudinale en contre-courant, Nakajo et al. [145] ont montré un risque d'endommagement des électrodes.

3. Objectifs et champs d'investigation de l'étude

3.1. Objectifs et démarche

Les phénomènes mécaniques, thermiques et électrochimiques sont fortement couplés au sein de l'EVHT. Par conséquent, une approche de modélisation multi-physique a été mise en œuvre dans mon travail de thèse avec pour finalité les deux objectifs suivants :

- Obtenir la réponse thermoélectrochimique initiale du SRU en électrolyse de l'eau à haute température, sous différentes conditions de fonctionnement (débits, tension et composition des gaz) afin de dégager les points de fonctionnement optimal du système en termes de performances électrochimiques et de niveaux de températures acceptables vis-à-vis des matériaux.
- Déterminer la robustesse mécanique du SRU en fonctionnement stationnaire sous courant et lors des cycles de marche-arrêt du système (i.e. les cycles thermiques). Une analyse de sensibilité a été menée sur les paramètres géométriques, matériels et de contact électrode / électrolyte de l'électrolyseur afin d'aboutir à un ensemble de préconisations visant à minimiser le risque de rupture.

Pour ce faire, un modèle thermoélectrochimique et un modèle thermomécanique prenant en compte le SRU entier ont été utilisés. Le modèle thermoélectrochimique était déjà existant au laboratoire [103, 147]. Par contre, le modèle thermomécanique, initialement développé à l'échelle de la cellule seule, a été largement amélioré en tenant compte de la géométrie réelle du SRU étudié.

En plus de donner la réponse électrochimique de l'électrolyseur, le modèle thermoélectrochimique donne également accès au champ de température en fonctionnement. Ce dernier, introduit dans le modèle thermomécanique, permet de calculer la réponse mécanique du SRU en fonctionnement. Toutes les données nécessaires à l'exécution de ces modèles ne sont pas connues. Certaines peuvent être déduites d'essais mécaniques ou de tests électrochimiques, tandis que d'autres ne sont accessibles qu'à partir de l'observation directe de la microstructure des électrodes de la cellule. A cette fin, des reconstructions tridimensionnelles des électrodes sont effectuée par nanotomographie aux rayons X. Les reconstructions ainsi obtenues sont ensuite analysées pour en déduire les propriétés effectives du milieu étudié. Mon travail de thèse s'est également inscrit dans cette démarche et a apporté un certain nombre d'améliorations tant sur le traitement des images brutes que sur l'homogénéisation de propriétés effectives.

Il s'agit donc d'une étude multi-échelle et multi-physique (thermique, électrochimique et mécanique), depuis la microstructure des électrodes (μm) jusqu'au SRU macroscopique (mm).

3.2. Etat de l'art des champs d'investigation de l'étude

Trois champs d'investigation principaux se dégagent de l'étude : (i) l'observation et la caractérisation d'une microstructure d'électrode, (ii) la modélisation de la réponse thermoélectrochimique et (iii) thermomécanique de la cellule.

3.2.1. Etat de l'art des techniques de reconstruction tridimensionnelle d'une microstructure

La plupart des observations tridimensionnelles de la microstructure des électrodes des piles SOFC et SOEC sont effectuées par deux techniques de tomographie : le FIB-SEM (Focused-Ion Beam Scanning Electron Microscope) et la tomographie aux rayons X [148]. Le choix d'une technique d'imagerie 3D dépend de plusieurs paramètres : la définition de l'image (i.e. le volume du voxel élémentaire) souhaitée, le champ de vue (i.e. le volume total observé) requis, ainsi que de contraintes particulières liées au matériau ou à la préparation de son échantillon [149]. Ces deux techniques sont présentées ci-après.

FIB-SEM : cette méthode, destructive, est basée sur des observations au microscope électronique à balayage réalisées sur des sections de l'échantillon découpées successivement par FIB (cf. Fig. 14) [150, 151]. La série d'images bidimensionnelles obtenue est ensuite assemblée pour former un volume 3D rectangulaire. La principale limitation de cette technique provient du champ de vue restreint [152]. En effet, un volume observé trop petit est susceptible de ne pas être représentatif de la structure hétérogène du milieu, et donc de mener à un résultat biaisé [153]. La taille du volume observé est considérée suffisamment grande pour une propriété donnée, si la variation calculée sur ce paramètre, obtenue sur un nombre statistiquement représentatif de volume distincts de même taille, est faible. On parle alors de Volume Élémentaire Représentatif (VER) [153]. Le champ de vue généralement atteint sur les électrodes est de $10 \times 10 \times 10 \mu\text{m}^3$ (cf. Fig. 16), ce qui est insuffisant pour caractériser la microstructure grossière du support de l'électrode à hydrogène [154]. Le volume de l'électrode à oxygène étudié dans le cadre a été obtenu par cette technique.

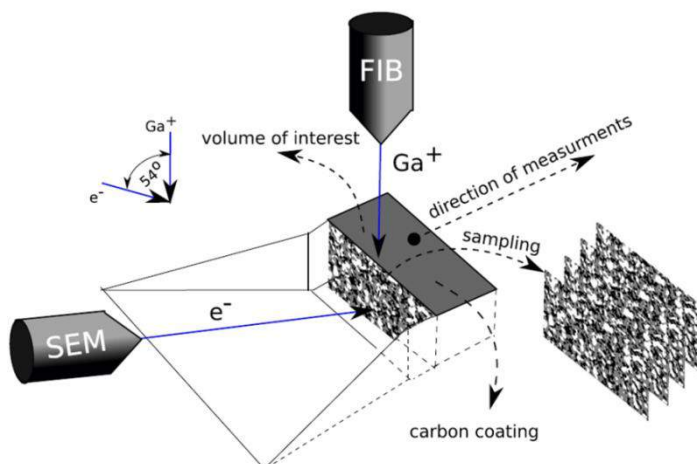


Figure I-14 : Schéma du principe de fonctionnement du FIB-SEM [155].

Nanotomographie aux rayons X : la méthode, non destructive, est basée sur l'illumination par des rayons X d'un échantillon à des angles d'observation différents. Les images obtenues (des projections, inutilisables prises individuellement) sont ensuite assemblées pour former un volume 3D cylindrique. Il a été montré par Shearing et al. [156] que les tomographes de laboratoire ne permettent pas de distinguer toutes les phases d'une électrode avec un champ de vue et une résolution acceptable. Par conséquent, l'ensemble des reconstructions d'électrodes SOEC/SOFC référencées dans la littérature obtenues par cette méthode l'ont été avec un rayonnement synchrotron présentant une brillance suffisante.

Deux variantes de tomographie X existent, une basée sur l'absorption aux rayons X [157], et une basée sur le contraste de phase optique, nommée nano-holotomographie aux rayons X [158]. La première technique a comme inconvénient, pour les matériaux multiphasiques comme le cermet, d'obliger à réaliser deux tomographies en fixant l'énergie du faisceau au-dessus et au-dessous du seuil d'absorption d'une phase (par exemple, le nickel du cermet) pour pouvoir les distinguer [157]. L'énergie du faisceau étant limitée, la capacité du rayon à traverser le matériau est amoindrie, et par conséquent le champ de vue atteignable est restreint. La deuxième technique s'affranchit de cette limitation et autorise de larges champs de vue [159]. Le préfixe « holo » justifié par la combinaison de 4 tomographies à 4 distances échantillon-détecteur différentes comme illustré en Fig. 15. En effet, un rayon X spatialement cohérent, illuminant la phase d'un objet, mène à une perte d'informations (variable selon la distance de propagation) dans les projections obtenues [159]. Le volume de l'électrode à hydrogène étudié dans le cadre de la thèse a été obtenu par cette technique [159].

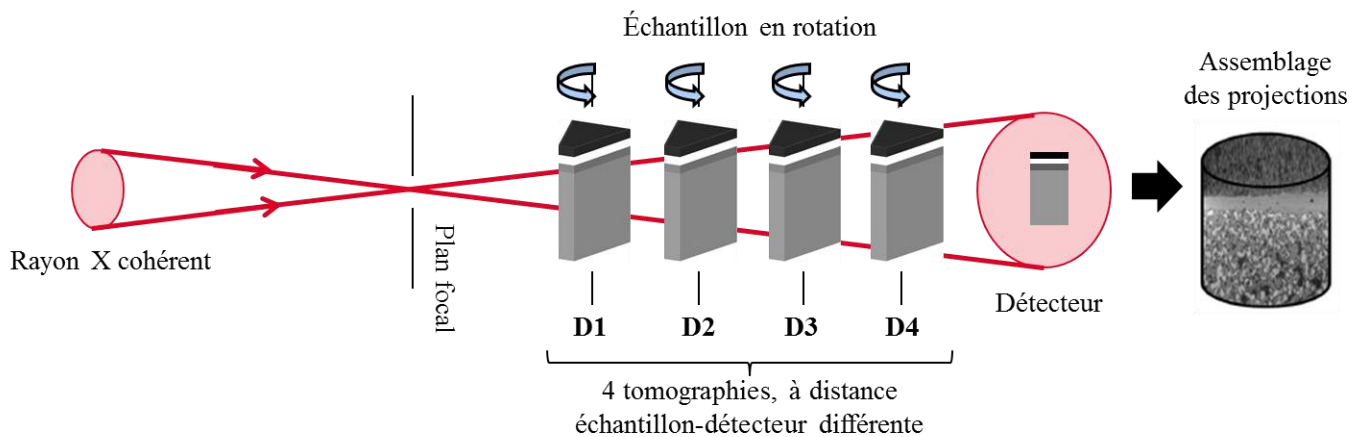


Figure I-15 : Schéma du principe de fonctionnement de la nano-holotomographie aux rayons X.

La Fig. 16 indique les champs de vue et taille de voxel atteints dans la littérature avec ces deux méthodes (FIB-SEM et Nanotomographie aux rayons X) sur des matériaux d'électrodes.

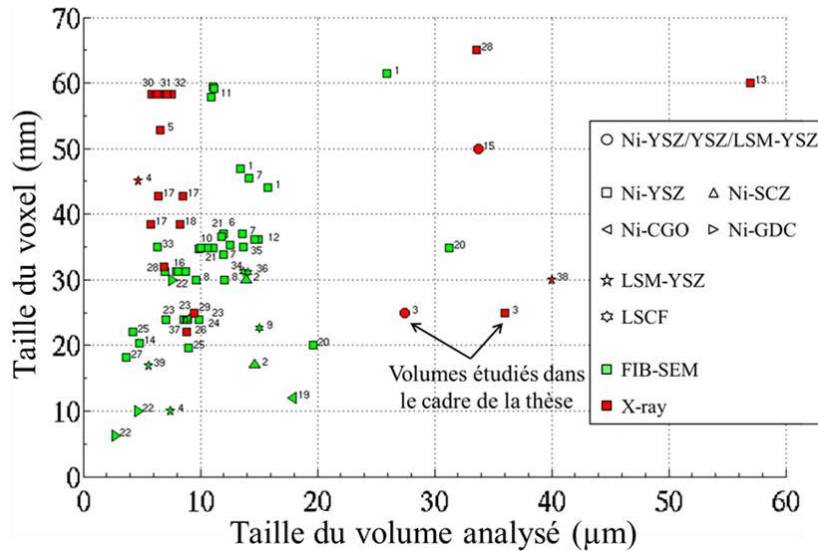


Figure I-16 : Couples de valeurs (champ de vue, taille du voxel) recensés dans la littérature. Les numéros à côté de chaque symbole indiquent la référence (cf. § 5, références de la Fig. 16). Le champ de vue correspond ici à la racine cubique du volume analysé (un volume rectangulaire). Dans le cas de la tomographie aux rayons X, le volume rectangulaire analysé est inférieur au champ de vue, cylindrique (cf. Fig. 15). La taille du voxel correspond à la racine cubique du volume du voxel.

3.2.2. Etat de l'art des modèles thermoélectrochimiques des EVHT

De nombreux modèles thermoélectrochimiques ont été développés pour décrire le comportement des piles à combustibles à oxydes solides [146, 160-164]. Inversement au mode SOFC, peu de modèles sont actuellement disponibles pour décrire le comportement électrochimique et thermique des EVHTs :

Les modèles « macroscopiques » à l'échelle de la cellule et des interconnecteurs : plusieurs auteurs ont proposé des modèles relativement semblables à cette échelle de description, tous décrivant la cinétique électrochimique des deux électrodes au travers d'une simple équation de Butler-Volmer. Le transport dans les électrodes poreuses est généralement décrit au travers d'un processus diffusionnel combinant une diffusion de type moléculaire et Knudsen [165]. A titre d'exemple, Ni et al. [166] ont proposé un modèle isotherme prenant en compte le transport de masse dans les électrodes couplé aux réactions électrochimiques supposées se dérouler aux interfaces électrodes / électrolyte. Ce modèle a été ensuite implanté dans un code de mécanique des fluides [167]. Le modèle a été enrichi par une description thermique tenant compte de la conduction et des phénomènes convectifs. Notons que cette approche a ensuite été étendue à une modélisation 3D [168, 169]. Un modèle bidimensionnel a été également proposé en isotherme par Menon et al. [170]. Laurencin et al. [103] ont développé un modèle 2D combinant le transport de masse, l'électrochimie et des échanges de chaleur par conduction, convection et rayonnement. Cet outil est celui utilisé dans le cadre de la thèse et sera détaillé au chapitre suivant. Notons qu'Udagawa, et al. [171, 172] ont élaboré

un modèle unidimensionnel spécifiquement développé pour décrire le comportement dynamique de l'électrolyseur.

Les modèles « microscopiques » à l'échelle de l'électrode : à côté des modèles macroscopiques développés à l'échelle cellule / interconnecteurs, quelques modèles focalisés sur les électrodes ont été proposés. Ces modèles visent à décrire finement le processus électrochimique dans la couche active. Ils intègrent l'ensemble des mécanismes tant sur les cinétiques élémentaires que sur les phénomènes de transport dans chacune des phases de l'électrode. De par leur nature, ces modèles sont fortement dépendants de la microstructure des électrodes. Grondin et al. [173] ont par exemple construit un modèle local centré sur la réponse de la cathode en Ni-YSZ. Ils ont montré que la cinétique électrochimique de cette électrode pourrait dépendre en plus du transfert de charge aux TPBs d'une étape d'adsorption des molécules d'eau sur le Ni. Le modèle macroscopique utilisé dans cette étude [103] a été également couplé à deux modèles locaux d'électrodes O₂ et H₂ développé au laboratoire [112, 147]. Les bases de ces modèles sont également exposées au chapitre suivant. Leur utilisation permet d'évaluer l'étendue de la zone réactionnelle dans l'électrode [128]. Par ailleurs, sur une électrode LSM-YSZ en polarisation anodique, la cinétique globale semble dépendre d'un transfert de charge suivie d'une désorption associative de l'oxygène [128].

3.2.3. Etat de l'art des modèles thermomécaniques

Différents modèles, analytique et numérique (basés sur la méthode des éléments finis), décrivent la réponse thermomécanique des SOFCs ou SOECs. Les modèles numériques peuvent être distingués selon leur échelle de modélisation : limitée à la cellule, à un SRU, voire à un empilement. Seuls les modèles décrivant une configuration planaire sont recensés ici.

Les modèles analytiques : la plupart sont issus du modèle de Hsueh et Evans [174-177] basé sur les principes fondamentaux de la statique. Ces modèles ont été appliqués par de nombreux auteurs [178-181] au calcul des contraintes résiduelles dans une cellule SOFC/SOEC après mise en forme. Malzbender a également utilisé ce type de modèle pour calculer les contraintes après réduction en température [182, 183]. Au laboratoire, ce type de modèle a été également mis en œuvre pour calculer les contraintes et courbures d'une cellule après les étapes de mise en forme, réduction et ré-oxydation du cermet [123]. Ces modèles ont en commun plusieurs limitations : (i) leur description unidimensionnelle limite l'observation de l'état de contrainte au centre de la cellule et (ii) les interactions de la cellule avec le reste du SRU ne sont pas considérées, à moins de recourir à des approximations [180]. Il est à noter que le modèle de Hsueh et Evans est également utilisé dans ce mémoire.

Les modèles numériques à l'échelle de la cellule : la modélisation de la géométrie de la cellule permet de calculer la réponse mécanique de celle-ci due au champ de température en

fonctionnement (dédit d'un modèle thermoélectrochimique) [178, 184]. G. Anandakumar et al. [185] ont comparé l'état de contrainte d'une cellule constituée d'une électrode à hydrogène dont les propriétés matérielles sont soit identiques, soit variable sur son épaisseur, pour un chargement thermique uniforme ou linéaire. J. Laurencin et al. ont calculé l'impact du fluage du cermet en fonctionnement [186], l'effet de la ré-oxydation (partielle ou totale) du cermet [123, 187] ainsi que l'effet des champs de température pour une SOFC alimentée directement sous méthane [111, 112]. R. Clague et al. [178, 188] simulent un cycle complet du fonctionnement de la cellule. La viscoplasticité des matériaux est considérée et l'interaction mécanique du SRU est approximée en imposant la planéité de la cellule.

Les modèles numériques à l'échelle du SRU ou de l'empilement : les différentes couches de la cellule ne sont pas systématiquement considérées à cette échelle. Plusieurs auteurs réduisent ainsi la cellule à l'électrode support seule [77, 189-191]. La plupart des travaux ne prennent pas en compte les couches fonctionnelles des électrodes, en raison principalement d'un manque de données sur ces dernières. Les auteurs se restreignent généralement à représenter un SRU unique, voire un empilement de quelques-uns [138, 190], pour avoir des temps de calcul raisonnables. Par conséquent, il est nécessaire de formuler des hypothèses sur le déplacement des bords supérieur et inférieur du domaine étudié. Les auteurs ont ainsi abondamment traité le cas des conditions à y imposer [144, 145, 182, 192-196]. La modélisation des interconnecteurs permet de rendre compte de l'effet de la pression d'assemblage sur le SRU [144, 145, 182, 190, 193, 194]. Les différentes solutions d'étanchéité ont été modélisées. Les joints compliants collés ont été étudiés par K.S. Weil [77], T. L. Jiang [189] et W. Jiang [191]. A. Nakajo [144, 145] et C.-K Lin [190] ont comparé l'effet des joints de compression et d'une vitrocéramique sur la fiabilité du SRU. Enfin, plusieurs conditions de contact [138, 144, 145, 190, 194] entre les composants du SRU ont été implémentées dans les modèles. Il est important de noter que l'ensemble de ces modèles ont été utilisés avec un mode de fonctionnement en mode SOFC. Aucune étude n'a pour l'instant traité le cas du mode d'électrolyse.

Analyse de l'endommagement : Une fois l'état de contrainte calculé, l'analyse en volume de la tenue des couches céramiques est généralement évaluée par l'approche probabiliste classique de Weibull [187]. Pour les couches minces de la cellule, il doit être noté que l'approche énergétique basée sur le calcul d'une propagation d'une fissure au travers du dépôt aboutit à des prévisions très proches de celles obtenues avec l'analyse de Weibull [112]. Le risque de délaminage peut être évalué en simulant les conditions de propagation d'un défaut d'interface [112, 197]. Enfin, S. Murer et al. [198] et J. Laurencin et al. [187] ont proposé des méthodes pour étudier l'amorçage de la rupture aux singularités de la structure respectivement par une approche déterministe basé sur un critère de rupture généralisé [199] et par une approche purement probabiliste.

4. Conclusion : Organisation du mémoire

Ce premier chapitre s'est attaché à décrire le contexte, l'état de l'art ainsi que les problématiques et objectifs de cette étude. Le deuxième chapitre détaille les différents outils numériques utilisés et/ou développés. Le troisième chapitre présente les données mesurées nécessaires aux simulations, et notamment celles issues de l'analyse des reconstructions 3D. Les chapitres quatre et cinq présentent les résultats et conclusions, respectivement du modèle thermoélectrochimique et du modèle thermomécanique.

5. Références bibliographiques

- [1] Chemistry World, 2003, Royal Society of Chemistry. Rsc.org. Retrieved on 2012-05-17.
- [2] R. Hino, Katsuhiro Haga, Hideki Aita, Kenji Sekita, 38. R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam, *Nuclear Engineering and Design*, 2004, 233, pp. 363–375.
- [3] B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, S.T.Aruna, Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 36, pp. 149–179.
- [4] J. B. Goodenough, Y.-H. Huang, Alternative anode materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2007, 173, pp. 1-10.
- [5] S.C. Singhal, K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier, 2003.
- [6] S.J. Skinner, M.A. Laguna-Bercero, in: W. Duncan, R. Bruce, D. Walton, O'Hare (Eds.), *Advanced Inorganic Materials for Solid Oxide Fuel Cells in Energy Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011, pp. 33–94.
- [7] A. J. Jacobson, *Materials for Solid Oxide Fuel Cells*, *Chemistry of Materials*, 2010, 22, pp. 660–674
- [8] A. Orera, P. R. Slater, *New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells*, *Chemistry of Materials*, 2010, 22, pp. 675-690.
- [9] A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, High temperature water electrolysis in solid oxide cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33, pp. 5375-5382.
- [10] A. Hauch, S. H. Jensen, S. Ramousse, M. Mogensen, Performance and Durability of Solid Oxide Electrolysis Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153 (9), pp. A1741–A1747.
- [11] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer, D. Stöver, Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Science*, 2010, 45, pp. 3109–3135.
- [12] A. Hauch, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, M. Mogensen, Highly efficient high temperature electrolysis, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, pp. 2331–2340.
- [13] T. Ishihara, N.M. Sammes, O. Yamamoto, High temperatures solid oxide fuel cells, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003, p. 91.
- [14] O. Yamamoto, Solid oxide fuel cells : fundamentals aspects and propects, *Electrochimica Acta*, 2000, 45, pp. 2423-2435.
- [15] M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells : a review, *Journal of Power Sources*, 2012, 203, pp. 4– 16.
- [16] K. Eguchi, T. Hatagishi, H. Arai, Power generation and steam electrolysis characteristics of an electrochemical cell with a zirconia- or ceria-based electrolyte, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, 1245-1249.
- [17] J. E. O'Brien, C. M. Stoots, J. S. Herring, J. J. Hartvigsen, Hydrogen Production Performance of a 10-Cell Planar Solid-Oxide Electrolysis Stack, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2005, 3 (2), pp. 213–219.
- [18] M.A. Laguna-Bercero, S.J. Skinner, J.A. Kilner, Performance of solid oxide electrolysis cells based on scandia stabilised zirconia, *Journal of Power Sources*, 2009, 192, pp. 126–131.
- [19] B. Zhu, I. Albinsson, C. Andersson, K. Borsand, M. Nilsson, B.-E. Mellander, Electrolysis studies based on ceria-based composites, *Electrochemistry Communications*, 2006, 8, pp. 495–498.
- [20] H.-H. Möbius, On the history of solid electrolyte fuel cells, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1997, 1, pp. 2-16.

- [21] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, 139 (10), pp. 2875–2880.
- [22] P. Holtappels, I. C. Vinke, L. G. J. de Haart, U. Stimming, Reaction of Hydrogen/Water Mixtures on Nickel-Zirconia Cermet Electrodes II. AC Polarization Characteristics, *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146 (8), pp. 2976-2982.
- [23] H.S. Isaacs, L.J. Olmer, E.J.L. Schouler, C.Y. Yang, Electrode reactions at solid oxide electrolytes, *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 503-507.
- [24] ASM Metals HandBook Volume 2 - Properties and Selection Non ferrous alloys and special purpose materials, 1992, p. 3113.
- [25] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa, Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145 (4), pp. 1374-1381.
- [26] A. Nakajo, C. Stiller, G. Härkegård, O. Bolland, Modeling of thermal stresses and probability of survival of tubular SOFC, *Journal of Power Sources*, 2006, 158, pp. 287–294.
- [27] S. P. Jiang, S. H. Chan, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Science*, 2004, 39, pp. 4405-4439.
- [28] H. S. Spacil, Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode, US Patent 3503809, 1970.
- [29] H. Uchida, N. Osada, M. Watanabe, High-Performance Electrode for Steam Electrolysis Mixed Conducting Ceria-Based Cathode with Highly-Dispersed Ni Electrocatalysts, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7 (12), pp. A500-A502.
- [30] O.A. Marina, L.R. Pederson, M.C. Williams, G.W. Coffey, K.D. Meinhardt, C.D. Nguyen, E.C. Thomsen, Electrode Performance in Reversible Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154 (5), pp. B452-B459.
- [31] J. P. P. Ouweltjes, M. V. Tuel, F. P. van Berkel, B. Rietveld, Solid Oxide Electrolyzers for Efficient Hydrogen Production, *ECS Transactions*, 2007, 7, pp. 933-940.
- [32] X. Yang, J.T.S. Irvine, $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ as the cathode of solid oxide electrolysis cells for high temperature hydrogen production from steam, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, pp. 2349-2354.
- [33] Y.-H. Huang, G. Liang, M. Croft, M. Lehtimäki, M. Karppinen, J. B. Goodenough, Double-Perovskite Anode Materials Sr_2MMoO_6 (M = Co, Ni) for Solid Oxide Fuel Cells, *Chemistry of Materials*, 2009, 21, pp. 2319–2326.
- [34] Y.-H. Huang, R. I. Dass, J. C. Denyszyn, J. B. Goodenough, Synthesis and Characterization of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ An Anode Material for the Solid Oxide Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153 (7), pp. A1266-A1272.
- [35] M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon, M. Mogensen, Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes, *J. Power Sources*, 1996, 61, pp. 173-181.
- [36] C. Stiller, B. Thorud, S. Seljebø, Ø. Mathisen, H. Karoliussen, O. Bolland, Finite-volume modeling and hybrid-cycle performance of planar and tubular solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2005, 141, pp. 227–240.
- [37] J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto, H. Inaba, T. Hashimoto, Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Solid State Ionics*, 2000, 132, pp. 167–180.
- [38] M.A. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner, V.M. Orera, Steam Electrolysis Using a Microtubular Solid Oxide Fuel Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157 (6), B8552-B855.
- [39] C. Yang, A. Coffin, F. Chen, High temperature solid oxide electrolysis cell employing porous structured $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{MnO}_3$ with enhanced oxygen electrode performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, pp. 3221-3226.
- [40] W. Wang, Y. Huang, S. Jung, J.M. Vohs, R.J. Gorte, A Comparison of LSM, LSF, and LSCo for Solid Oxide Electrolyzer Anodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153 (11), A2066-A2070.
- [41] X.J. Chen, S.H. Chan, K.A. Khor, Defect Chemistry of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ under Cathodic Polarization, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7 (6), pp. A144-A147.
- [42] G. Schiller, A. Ansar, M. Lang, O. Patz, High temperature water electrolysis using metal supported solid oxide electrolyser cells (SOEC), *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39, pp. 293–301.
- [43] S. Hashimoto, Y. Liu, M. Mori, Y. Funahashi, Y. Fujishiro, Study of steam electrolysis using a microtubular ceramic reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, pp. 1159-1165.
- [44] M.A. Laguna-Bercero, J.A. Kilner, S.J. Skinner, Performance and characterization of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ electrodes for solid oxide electrolysis cells, *Chemistry of Materials*, 2010, 22, pp. 1134-1141.
- [45] M.A. Laguna-Bercero, J.A. Kilner, S.J. Skinner, Development of oxygen electrodes for reversible solid oxide fuel cells with scandia stabilized zirconia electrolytes, *Solid State Ionics*, 2011, 192, pp. 501–504.

- [46] K. Kendall, N.Q. Minh, S.C. Singhal, High temperatures solid oxide fuel cells, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003, pp. 210-216.
- [47] P.W. Li, L. Schaefer, M.K. Chyu, A numerical model coupling the heat and gas species transport processes in a tubular SOFC, *Journal of Heat Transfer*, 2004, 126, pp. 219-229.
- [48] J.W. Kim, A.W. Virkar, K.Z. Fung, K. Metha, S.C. Singhal, Polarization effects in intermediate temperature, anode supported solid oxide fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146 (1), pp. 69-78.
- [49] J. Mougin, F. Bruchon, Etude du comportement électrochimique en conditions sévères d'empilement SOFC 2^{ème} génération, CR du CEA/DRT/LITEN/DTH/LEV n°236, 2007
- [50] J.-H. Kim, R.-H. Song, K.-S. Song, S.-H. Hyun, D.-R. Shin, H. Yokokawa, Fabrication and characteristics of anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2003, 122, pp. 138-143.
- [51] Y. Lu, L. Schaefer, P. Li, Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell Part I. Heat/mass transfer and fluid flow, *Journal of Power Sources*, 2005, 140, pp. 331-339.
- [52] Y. Lu, L. Schaefer, Numerical study of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell Part II: Cell performance and stack optimization, *Journal of Power Sources*, 2006, 153, pp. 68-75.
- [53] Y. Lu, Numerical simulation of a flat-tube high power density solid oxide fuel cell, thèse, 2005.
- [54] M. Hsu, Fuel cell seminar abstracts, Courtesy Associates, Washington DC, 1985, p. 57.
- [55] M. Hsu, in: H.S. Isaacs, S. Srinivasan, I.L. Harry (Eds.), *Proceedings of the Workshop on High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Rept. No. BNL50756, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, 1978, pp. 127.
- [56] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering*, 2003, A348, pp. 227-243.
- [57] Y.-P. Chyou, T.-D. Chung, J.-S. Chen, R.-F. Shie, Integrated thermal engineering analyses with heat transfer at periphery of planar solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2005, 139, pp. 126-140.
- [58] J. Wu, X. Liu, Recent Development of SOFC Metallic Interconnect, *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26 (4), pp. 293-305.
- [59] J. W. Fergus, Lanthanum chromite-based materials for solid oxide fuel cell interconnects, *Solid State Ionics*, 2004, 171, pp. 1-15.
- [60] N. Minh, Ceramic Fuel Cells, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76 (3), pp. 563-588.
- [61] F. Tietz, Thermal Expansion of SOFC Materials, *Ionics*, 1999, 5, pp. 129-139.
- [62] W. Vielstich, A. Hubert, M. Gasteiger, A. Lamm, *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications; Fuel Cell Technology and Applications*, chapter 74, Wiley, New York, 2003.
- [63] J. W. Fergus, Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering*, 2005, A397, pp. 271-283.
- [64] Crofer® 22 APU, Material Data Sheet No. 4046 May 2010 Edition, ThyssenKrupp VDM.
- [65] K. S. Weil, J. S. Hardy, B. J. Koeppel, New Sealing Concept for Planar Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2006, 15, pp. 427-432.
- [66] J.W. Fergus, Sealants for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2005, 147, pp. 46-57.
- [67] EG&G Technical Services, *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, WV, 2004.
- [68] M.K. Mahapatra, K. Lu, Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review, *Materials Science and Engineering*, 2010, R 67, pp. 65-85.
- [69] S.P. Simner, J.W. Stevenson, Compressive mica seals for SOFC applications, *Journal of Power Sources*, 2001, 102, pp. 310-316.
- [70] Y.-S. Chou, J. W. Stevenson, L. A. Chick, Ultra-low leak rate of hybrid compressive mica seals for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2002, 112, pp. 130-136.
- [71] Y.-S. Chou, J. W. Stevenson, L. A. Chick, Novel Compressive Mica Seals with Metallic Interlayers for Solid Oxide Fuel Cell Applications, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86 (6), pp. 1003-1007.
- [72] Y.-S. Chou, J. W. Stevenson, Thermal cycling and degradation mechanisms of compressive mica-based seals for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2002, 112, pp. 376-383.
- [73] F. Wiener, M. Bram, H.-P. Buchkremer, D. Sebold, Chemical interaction between Crofer 22 APU and mica-based gaskets under simulated SOFC conditions, *Journal of Materials Science*, 2007, 42, pp. 2643-2651.
- [74] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, P. Singh, Thermal cycle stability of a novel glass-mica composite seal for solid oxide fuel cells: Effect of glass volume fraction and stresses, *Journal of Power Sources*, 2005, 152, 168-174.
- [75] M. Bram, S. Reckers, P. Drinovac, J. Mönch, R.W. Steinbrech, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Deformation behavior and leakage tests of alternate sealing materials for SOFC stacks, *Journal of Power Sources*, 2004, 138, 111-119.

- [76] K.S. Weil, The State-of-the-Art in Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells Journal of The Minerals Metals & Materials Society, 2006, 58 (8), pp. 37-44.
- [77] K.S. Weil, B.J. Koepfel, Thermal stress analysis of the planar SOFC bonded compliant seal design, International Journal of hydrogen energy, 2008, 33, pp. 3976-3990.
- [78] W. Kobsiriphat, S. Barnett, Ag–Cu–Ti Braze Materials for Sealing SOFCs, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2008, 5 (1), 011002-011002-7.
- [79] K.S. Weil, J.Y. Kim, J.S. Hardy, Reactive Air Brazing: A Novel Method of Sealing SOFCs and Other Solid-State Electrochemical Devices, Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8 (2), pp. A133-A136.
- [80] P. Singh, Z. Yang, V. Viswanathan, J.W. Stevenson, Observation on The Structural Degradation of Silver during Simultaneous Exposure to Oxidizing and Reducing environments, Journal of Materials Engineering and Performance, 2004, 13, pp. 287-294.
- [81] J. Duquette, A. Petric, Silver wire seal design for planar solid oxide fuel cell stack, Journal of Power Sources, 2004, 137, pp. 71-75.
- [82] R.L.S. Thomas, J.R. Scully, R.P. Gangloff, Internal hydrogen embrittlement of ultrahigh-strength AerMet®100 Steel, Metallurgical and materials transactions A, 2003, 34A, pp. 327-344.
- [83] G.L. Chen, C.T. Liu, Moisture induced environmental embrittlement of intermetallics, International Materials Reviews, 2001, 46 (6), pp. 253-270.
- [84] Q. Zhu, L. Peng, T. Zhang, Stable glass seals for Intermediate Temperature (IT) SOFC applications, In: K. Kuang, K. Easler (editors), Fuel cell electronics packaging, Springer, 2007. pp. 56-58.
- [85] J. Hao, Q. Zan, D. Ai, J. Ma, W. Guo, T. Liang, Theoretical calculations of the thermal expansion coefficient of glass-ceramic sealing materials in solid oxide electrolysis cell, Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 361, pp. 86–92.
- [86] S.-F. Wang, Y.-R. Wang, Y.-F. Hsu, C.-C. Chuang, Effect of additives on the thermal properties and sealing characteristic of BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramic for solid oxide fuel cell application, International Journal of hydrogen energy, 2009, 34, pp. 8235-8244.
- [87] K. L. Ley, M. Krumpelt, R. Kumar, J. H. Meiser, I. Bloom, Glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Part I. Physical properties, Journal of Materials Research, 1996, 11 (6), pp. 1489-1493.
- [88] S. Ohara, K. Mukai, T. Fukui, Y. Sakaki, M. Hattori, Y. Esaki, A new sealant material for solid oxide fuel cells using glassceramic, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2001, 109 (3), pp. 186–190.
- [89] N. Lahl, L. Singheiser, K. Hilpert, K. Singh, D. Baradur, Aluminosilicate glass-ceramics as sealant in SOFC stacks, in: S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI), Vol. 99-19, The Electrochemical Society, 1999, pp. 1057–1065.
- [90] Q. Zhu, L. Peng, T. Zhang, Stable glass seals for Intermediate Temperature (IT) SOFC applications, In: K. Kuang, K. Easler (editors), Fuel cell electronics packaging, Springer, 2007. p. 39.
- [91] Z. Yang, J.W. Stevenson, and K.D. Meinhardt, Chemical interactions of barium– calcium–aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys, Solid State Ionics, 2003, 160, pp. 213–225.
- [92] P. Batfalsky, V. A. C. Haanappel, J. Malzbender, N. H. Menzler, V. Shemet, I. C. Vinke, R. W. Steinbrech, Chemical interaction between glass-ceramic sealants and interconnect steels in SOFC stacks, Journal of Power Sources, 2006, 155, 128-137.
- [93] Q. Zhu, L. Peng, T. Zhang, Stable glass seals for Intermediate Temperature (IT) SOFC applications, In: K. Kuang, K. Easler (editors), Fuel cell electronics packaging, Springer, 2007. pp. 34-37.
- [94] A. Müller, S. Goswami, W. Becker, D. Stolten, L. G. J. (Bert) de Haart, R. W. Steinbrech, Assessment of the Sealing Joints within SOFC Stacks by Numerical Simulation, Fuel Cells, 2006, 6 (2), pp. 107–112.
- [95] R. N. Basu, G. Blass, H. P. Buchkremer, D. Stöver, F. Tietz, E. Wessel, I. C. Vinke, Simplified processing of anode-supported thin film planar solid oxide fuel cell, Journal of the European Ceramic Society, 2005 (25), pp. 463–471.
- [96] F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, Components manufacturing for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics, 2002, 152– 153, pp. 373– 381.
- [97] W. Fischer, J. Malzbender, G. Blass, R.W. Steinbrech, Residual stresses in planar solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, 2005, 150, pp. 73–77.
- [98] D. Simwonis, H. Thülen, F.J. Dias, A. Naoumidis, D. Stöver, Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix® process, Journal of Materials Processing Technology, 1999, 92-93, pp. 107-111.
- [99] J. Van Herle, R. Ihringer, N. M. Sammes, G. Tompsett, K. Kendall, K. Yamada, C. Wen, T. Kawada, M. Ihara, J. Mizusaki, Concept and technology of SOFC for electric vehicles, Solid State Ionics, 2000, 132, pp. 333-342.
- [100] H. Thülen, Entwicklung poröser, gas durchlässiger Keramikfolien, für ein Anodensubstrat der Hochtemperatur-Brennstoffzelle, Diss. RWTH-Aachen, 1997.

- [101] R. E. Mistler, E. R. Twinaime, Tape casting: theory and practice, John Wiley & Sons (Ed.), 2006.
- [102] M. Richards, E. Tang, R. Petri, Solid Oxide Fuel Cell Manufacturing Overview, Hydrogen and Fuel Cell Technologies Manufacturing R&D Workshop, 2011, Washington, DC.
- [103] J. Laurencin, D. Kane, G. Delette, J. Deseure, F. Lefebvre-Joud, Modelling of solid oxide steam electrolyser: Impact of the operating conditions on hydrogen production, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 2080–2093.
- [104] Glass and Glass Ceramic Sealants for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), Schott datasheet solid oxide fuel cells, 2013.
- [105] MACOR® Vitrocéramique usinable pour applications industrielles, brochure du fabricant 2012.
- [106] Thermiculite® 866/866 LS Sealing materials for Solid Oxide Fuel Cells, brochure du fabricant.
- [107] Z. Yang, G. Xia, P. Singh, J. W. Stevenson. Electrical contacts between cathodes and metallic interconnects in solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2006, 155, pp. 246-252.
- [108] W. Bujalski, C. M. Dikwal, K. Kendall, Cycling of three solid oxide fuel cell types, *Journal of Power Sources*, 2007, 171, pp. 96–100.
- [109] F. Lefebvre-Joud, J. Mougín, L. Antoni et al. Matériaux de la filière hydrogène production et conversion, *Les techniques de l'ingénieur N1205*, 2009.
- [110] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability, *Journal of Power Sources*, 2008, 182 (2), pp. 400–412.
- [111] J. Laurencin, Fonctionnement sous méthane d'une pile à combustible « SOFC » : optimisation des performances et de la durabilité, thèse, 2008.
- [112] J. Laurencin, Modélisation et caractérisation des systèmes électrochimiques hautes températures : application aux SOFCs et SOECs, HDR, 2013.
- [113] J. R. Mawdsley, J. D. Carter, A. J. Kropf, B. Yildiz, V. A. Maroni, Post-test evaluation of oxygen electrodes from solid oxide electrolysis stacks, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, pp. 4198–4207.
- [114] M.A. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrea, J.A. Kilner, V.M. Orera, Electrolyte degradation in anode supported microtubular yttria stabilized zirconia-based solid oxide steam electrolysis cells at high voltages of operation, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 8942– 8947.
- [115] K. Chen, S. P. Jiang, Failure mechanism of (La,Sr)MnO₃ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, pp. 10541-10549.
- [116] K. Chen, N. Ai, S.P. Jiang, Enhanced electrochemical performance and stability of (La, Sr)MnO₃-(Gd,Ce)O₂ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells by palladium infiltration, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, pp. 1301-1310.
- [117] S. N. Rashkeev, M. V. Glazoff, Atomic-scale mechanisms of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, pp. 1280-1291.
- [118] M. Laguna-bercero, V.M. Orera. Micro-spectroscopic study of the degradation of scandia and ceria stabilized zirconia electrolytes in solid oxide electrolysis cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, pp. 13051-13058.
- [119] R. Knibbe, M. L. Traulsen, A. Hauch, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, Solid Oxide Electrolysis Cells: Degradation at High Current Densities, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157 (8), pp. B1209-B1217.
- [120] A.V. Virkar, Mechanism of oxygen electrode delamination in solid oxide electrolyzer cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35, pp. 9527-9543.
- [121] T. Klemensø, C. Chung, P.H. Larsen, M. Mogensen, The Mechanism Behind Redox Instability of Anodes in High-Temperature SOFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152 (11), pp. A2186–A2192.
- [122] J. Laurencin, G. Delette, B. Morel, F. Lefebvre-Joud, M. Dupeux, Solid Oxide Fuel Cells damage mechanisms due to Ni-YSZ re-oxidation: Case of the Anode Supported Cell, *Journal of Power Sources*, 2009, 192, pp. 344–352.
- [123] J. Laurencin, V. Roche, C. Jaboutian, I. Kieffer, J. Mougín, M.C. Steil, Ni-8YSZ cermet re-oxidation of anode supported solid oxide fuel cell: From kinetics measurements to mechanical damage prediction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 (17), pp. 12557-12573.
- [124] A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, La₂Zr₂O₇ formation and oxygen reduction kinetics of the La_{0.85}Sr_{0.15}Mn_yO₃, O₂(g) YSZ system, *Solid State Ionics*, 1998, 111, pp. 185-218.
- [125] Y.L. Liu, A. Hagen, R. Barfod, M. Chen, H.J. Wang, F.W. Poulsen, P.V. Hendriksen, Microstructural studies on degradation of interface between LSM–YSZ cathode and YSZ electrolyte in SOFCs, *Solid State Ionics*, 2009, 180, pp. 1298-1304.
- [126] J. Malzbender, P. Batfalsky, R. Vaßen, V. Shemet, F. Tietz, Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode, *Journal of Power Sources*, 2012, 201, pp. 196-203.
- [127] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, Electrical properties of transition-metal-doped YSZ, *Solid State Ionics*, 1992, 53-56, pp. 418-425.

- [128] E. Lay-Grindler, J. Laurencin, J. Villanova, P. Cloetens, P. Bleuet, A. Mansuy, J. Mouglin, G. Delette, Degradation study by 3D reconstruction of a nickel-yttria stabilized zirconia cathode after high temperature steam electrolysis operation, *Journal of Power Sources*, 2014, 269, pp. 927-936.
- [129] Y. Guan, Y. Gong, W. Li, J. Gelb, L. Zhang, G. Liu, X. Zhang, X. Song, C. Xia, Y. Xiong, H. Wang, Z. Wu, Y. Tian, Quantitative analysis of micro structural and conductivity evolution of Ni-YSZ anodes during thermal cycling based on nano-computed tomography, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 10601–10605.
- [130] Y. Guan, X. Song, G. Liun, Z. Liang, L. Chen, X. Zhang, Y. Xiong, S. Chen, Y. Gong, H. Wang, Y. Tian, Lattice-Boltzmann modeling of gas transport in Ni-Yttria-stabilized zirconia anodes during thermal cycling based on X-ray computed tomography, *Electrochimica Acta*, 2014, 121, pp. 386–393.
- [131] M. Hasegawa, H. Fukutomi, Microstructural Study on Dynamic Recrystallization and Texture Formation in Pure Nickel, *Materials Transactions*, 2002, 43 (5), pp. 1183-1190.
- [132] B. Sun, R. A. Rudkin, A. Atkinson, Effect of Thermal Cycling on Residual Stress and Curvature of Anode-Supported SOFCs, *Fuel Cells*, 2006, 9 (6), pp. 805–813.
- [133] A. Hauch, J.R. Bowen, L.T. Kuhn, M. Mogensen, *Electrochem. Nanoscale Chemical Analysis and Imaging of Solid Oxide Cells*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11 (3), pp. B38-B41.
- [134] I.W. Donald, Preparation, properties and chemistry of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings, *Journal of materials science*, 1993, 28, pp. 2841-2886.
- [135] SCHOTT brochure Technical Glasses : Physical and technical properties (2010).
- [136] J. Malzbender, Y. Zhao, T. Beck, Fracture and creep of glass-ceramic solid oxide fuel cell sealant materials, *Journal of Power Sources*, 2014, 246, pp. 574-580.
- [137] J.M. Howe, Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces: Part 2 Interface fracture behaviour and property measurement, *International Materials Reviews*, 1993, 83, pp. 257-271.
- [138] C.K. Lin, T.T. Chen, Y.P. Chyou, L.K. Chiang, Thermal stress analysis of a planar SOFC stack, *Journal of Power Sources*, 2007, 164, pp. 238-251.
- [139] P. Hirma, W.T. Han, A.R. Cooper, Thermal Healing of Cracks in Glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, 102, pp. 88-94.
- [140] R.N. Singh, Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007, 4 (2), pp. 134-144.
- [141] T. Zhang, Q. Zou, J. Zhang, D. Tang, H. Yang, Development of ceramic sealant for solid oxide fuel cell application: Self-healing property, mechanical stability and thermal stability, *Journal of Power Sources*, 2012, 204, pp. 122–126.
- [142] K. S. Weil, J. E. Deibler, J. S. Hardy, D. S. Kim, G.-G. Xia, L.A. Chick, C. A. Coyle, Rupture Testing as a Tool for Developing Planar Solid Oxide Fuel Cell Seals, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2004, 13, pp. 316-326.
- [143] R. Bouis, Contribution à la compréhension des phénomènes de dégradation physico-chimique d'un Electrolyseur de la vapeur d'eau à Haute Température (EHT) par caractérisation de ses composants, *Mémoire*, 2013.
- [144] A. Nakajo, F. Mueller, J. Brouwer, J. Van herle, D. Favrat, Mechanical reliability and durability of SOFC stacks. Part I : Modelling of the effect of operating conditions and design alternatives on the reliability, *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37 (11), pp. 9249–9268.
- [145] A. Nakajo, F. Mueller, J. Brouwer, J. Van herle, D. Favrat, Mechanical reliability and durability of SOFC stacks. Part II: Modelling of mechanical failures during ageing and cycling, *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37 (11), pp. 9269–9286.
- [146] J. Laurencin, F. Lefebvre-Joud, G. Delette, Impact of cell design and operating conditions on the performances of SOFC fuelled with methane, *Journal of Power Sources*, 2008, 177, pp. 355–368.
- [147] E. Lay-Grindler, J. Laurencin, G. Delette, J. Aicart, M. Petitjean, L. Dessemond, Micro modelling of solid oxide electrolysis cell: From performance to durability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, pp. 6917–6929.
- [148] G. Möbus, B. J. Inkson, Nanoscale tomography in materials science, *Materials Today*, 2007, 10 (12), pp. 18–25.
- [149] J. Villanova, P. Cloetens, H. Suhonen, J. Laurencin, F. Usseglio-Viretta, E. Lay, G. Delette, P. Bleuet, D. Jauffrès, D. Roussel, A. Z. Lichtner, C. L. Martin, Multi-scale 3D imaging of absorbing porous materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Science*, 2014, 49, pp. 5626–5634.
- [150] H. Iwai, N. Shikazono, T. Matsui, H. Teshima, M. Kishimoto, R. Kishida, D. Hayashi, K. Matsuzaki, D. Kanno, M. Saito, H. Muroyama, K. Eguchi, N. Kasagi, H. Yoshida, Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, pp. 955-961.
- [151] N. Vivet, S. Chupin, E. Estrade, T. Piquero, P.L. Pommier, D. Rochais, E. Bruneton, 3D Microstructural characterization of a solid oxide fuel cell anode reconstructed by focused ion beam tomography, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 7541–7549.

- [152] L. Holzer, B. Muench, M. Wegmann, P. Gasser, FIB-Nanotomography of Particulate Systems - Part I: Particle Shape and Topology of Interfaces, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 (8), pp. 2577–2585.
- [153] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, D. Jeulin, Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach, *International Journal of Solids and Structures*, 2003, 40, pp. 3647–3679.
- [154] J. Laurencin, R. Quey, G. Delette, H. Suhonen, P. Cloetens, P. Bleuet, Characterisation of Solid Oxide Fuel Cell Ni–8YSZ substrate by synchrotron X-ray nano-tomography: from 3D reconstruction to microstructure quantification, *Journal of Power Sources*, 2012, 198, pp. 182–189.
- [155] G. Brus, K. Miyawaki, H. Iwai, M. Saito, H. Yoshida, Tortuosity of an SOFC anode estimated from saturation currents and a mass transport model in comparison with a real micro-structure, *Solid State Ionics*, 2014, 265, pp. 13–21.
- [156] P.R. Shearing, J. Gelb, N.P. Brandon, X-ray nano computerised tomography of SOFC electrodes using a focused ion beam sample-preparation technique, *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30, pp. 1809–1814.
- [157] G. J. Nelson, W. M. Harris, J. J. Lombardo, J. R. Izzo Jr., W. K.S. Chiu, P. Tanasini, M. Cantoni, J. Van herle, C. Comminellis, J. C. Andrews, Y. Liu, P. Pianetta, Y. S. Chu, Comparison of SOFC cathode microstructure quantified using X-ray nanotomography and focused ion beam–scanning electron microscopy, *Electrochemistry Communications*, 2011, 13, pp. 586–589.
- [158] P. Cloetens, W. Ludwig, J. Baruchel, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, J. P. Guigay, M. Schlenker, Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x rays, *Applied Physics Letters*, 1999, 75 (19), pp. 2912–2914.
- [159] J. Villanova, J. Laurencin, P. Cloetens, P. Bleuet, G. Delette, H. Suhonen, F. Usseglio-Viretta, 3D phase mapping of solid oxide fuel cell YSZ/Ni cermet at the nanoscale by holographic X-ray nanotomography, *Journal of Power Sources*, 2013, 243, pp. 841–849.
- [160] S. A. Hajimolana, M. A. Hussain, W. M. A. W. Daud, M. Soroush, A. Shamiri, Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15, pp. 1893–1917.
- [161] W. G. Bessler, M. Vogler, H. Störmer, D. Gerthsen, A. Utz, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Model anodes and anode models for understanding the mechanism of hydrogen oxidation in solid oxide fuel cells, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12, pp. 13888–13903.
- [162] A. Nakajo, Z. Wuillemin, P. Metzger, S. Diethelm, G. Schiller, J. V. Herle, D. Favrat, Electrochemical Model of Solid Oxide Fuel Cell for Simulation at the Stack Scale I. Calibration Procedure on Experimental Data, *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158 (9), pp. B1083–B1101.
- [163] A. Nakajo, P. Tanasini, S. Diethelm, J. V. Herle, D. Favrat, Electrochemical Model of Solid Oxide Fuel Cell for Simulation at the Stack Scale II: Implementation of Degradation Processes, *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158 (9), pp. B1102–B1118.
- [164] A. Nakajo, Thermomechanical and Electrochemical Degradation in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Stacks, Thèse, 2011.
- [165] J. Laurencin, J. Mougin, Chapter 3 – High Temperature Steam Electrolysis, in *Hydrogen production by electrolysis*, edited by A. Godula-jopek, Wiley, 2015, in Press.
- [166] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, Mathematical modeling of the coupled transport and electrochemical reactions in solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, pp. 6707–6718.
- [167] M. Ni, Computational fluid dynamics modeling of a solid oxide electrolyzer cell for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, pp. 7795–7806.
- [168] J. E. O'Brien, M. G. McKellar, C. M. Stoots, J. S. Herring, G. L. Hawkes, Parametric study of large-scale production of syngas via high-temperature co-electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34, pp. 4216–4226.
- [169] T. Boëdec, M. Reyrier, D. Lhachemi, D. Tschumperlé, P. Louat, S. Di Iorio, P. Baurens, G. Delette, A New Stack to Validate Technical Solutions and Numerical Simulations, *Fuel Cells*, 2012, 12 (2), pp. 239–247.
- [170] V. Menon, V. M. Janardhanan, O. Deutschmann, A mathematical model to analyze solid oxide electrolyzer cells (SOECs) for hydrogen production, *Chemical Engineering Science*, 2014, 110, pp. 83–93.
- [171] J. Udagawa, P. Aguiar and N. P. Brandon, Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell, *J. Power Sources* 166 (2007) 127–136.
- [172] J. Udagawa, P. Aguiar and N. P. Brandon, Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based dynamic behaviour of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell, *Journal of Power Sources*, 2008, 180, pp. 46–55.
- [173] D. Grondin, J. Deseure, P. Ozil, J.-P. Chabriot, B. Grondin-Perez, A. Brisse, Computing approach of cathodic process within solid oxide electrolysis cell: Experiments and continuum model validation, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 9561–9567.

- [174] C.H. Hsueh, A.G. Evans, Residual Stresses in Metal/Ceramic Bonded Strips, *Journal of American Ceramic Society*, 1985, 68 (5), pp. 241-248.
- [175] C.H. Hsueh, Thermal stresses in elastic multilayer systems, *Thin Solid Films*, 2002, 418, pp. 182-188.
- [176] C.-H. Hsueh, Modeling of elastic deformation of multilayers due to residual stresses and external bending, *Journal of Applied Physics*, 2002, 91 (12), pp. 9652- 9656.
- [177] C. H. Hsueh, S. Lee, T. J. Chuang, An Alternative Method of Solving Multilayer Bending Problems, *Journal of Applied Mechanics*, 2003, 70 (1), pp. 151-154.
- [178] R. Clague, A.J. Marquis, N.P. Brandon, Finite element and analytical stress analysis of a solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2012, 210, pp. 224-232.
- [179] T. Zhang, Q. Zhu, W.L. Huang, Z. Xie, X. Xin, Stress field and failure probability analysis for the single cell of planar solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2008, 182, pp. 540-545.
- [180] A. Nakajo, J.V. herle, D. Favrat, Sensitivity of Stresses and Failure Mechanisms in SOFCs to the Mechanical Properties and Geometry of the Constitutive Layers, *Fuel Cells*, 2011, 11 (4), pp. 537-552.
- [181] L. Liu, G.-Y. Kim, A. Chandra, Modeling of thermal stresses and lifetime prediction of planar solid oxide fuel cell under thermal cycling conditions, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, pp. 2310-2318.
- [182] J. Malzbender, T. Wakui, R.W. Steinbrech, Curvature of Planar Solid Oxide Fuel Cells during Sealing and Cooling of Stacks, *Fuel Cells*, 2006, 6 (2), pp. 123-129.
- [183] J. Malzbender, Curvature and stresses for bi-layer functional ceramic materials, *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30, pp. 3407-3413.
- [184] A. Selimovic, M. Kemm, T. Torisson, M. Assadi, Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2005, 145, pp. 463-469.
- [185] G. Anandakumar, N. Li, A. Verma, P. Singh, J.-H. Kim, Thermal stress and probability of failure analyses of functionally graded solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, pp. 6659-6670.
- [186] J. Laurencin, G. Delette, F. Usseglio-Viretta, S. Di Iorio, Creep behaviour of porous SOFC electrodes: Measurement and application to Ni-8YSZ cermets, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31, pp. 1741-1752.
- [187] J. Laurencin, G. Delette, F. Lefebvre-Joud, M. Dupeux, A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: Case of the planar cell configuration, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, pp. 1857-1869.
- [188] R. Clague, A.J. Marquis, N.P. Brandon, Time independent and time dependent probability of failure of solid oxide fuel cells by stress analysis and the Weibull method, *Journal of Power Sources*, 2013, 221, pp. 290-299.
- [189] T. L. Jiang, M.-H. Chen, Thermal-stress analyses of an operating planar solid oxide fuel cell with the bonded compliant seal design, *International journal of hydrogen energy*, 2009, 34, pp. 8223 - 8234.
- [190] C.-K. Lin, L.-H. Huang, L.-K. Chiang, Y.-P. Chyou, Thermal stress analysis of planar solid oxide fuel cell stacks: Effects of sealing design, *Journal of Power Sources*, 2009, 192, pp. 515-524.
- [191] W. Jiang, Y. Zhang, Y. Luo, J.M. Gong, S.T. Tu, Creep analysis of solid oxide fuel cell with bonded compliant seal design, *Journal of Power Sources*, 2013, 243, pp. 913-918.
- [192] F. Greco, H. L. Frandsen, A. Nakajo, M. F. Madsen, J. Van herle, Modelling the impact of creep on the probability of failure of a solid oxidefuel cell stack, *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34 (11), pp. 2695-2704.
- [193] L.-K. Chiang, H.-C. Liu, Y.-H. Shiu, C.-H. Lee, R.-Y. Lee, Thermo-electrochemical and thermal stress analysis for an anode-supported SOFC cell, *Renewable Energy*, 2008, 33, pp. 2580- 2588.
- [194] L.-K. Chiang, H.-C. Liu, Y.-H. Shiu, C.-H. Lee, R.-Y. Lee, Thermal stress and thermo-electrochemical analysis of a planar anode-supported solid oxide fuel cell: Effects of anode porosity, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, pp. 1895-1904.
- [195] H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma, I. Yasuda, 3-D model calculation for planar SOFC, *Journal of Power Sources*, 2001, 102, pp. 144-154.
- [196] P. Fan, G. Li, Y. Zeng, X. Zhang, Numerical study on thermal stresses of a planar solid oxide fuel cell, *International Journal of Thermal Sciences*, 2014, 77, pp. 1-10.
- [197] G. Delette, J. Laurencin, S. Murer, D. Leguillon, Effect of residual stresses on the propagation of interface cracks between dissimilar brittle materials: Contribution of two and three-dimensional analyses, *European Journal of Mechanics A/Solids*, 2012, 35, pp. 97-110.
- [198] S. Murer, Rupture d'un élément de pile à combustible SOFC sous chargements thermiques monotone et de fatigue, thèse, 2009.
- [199] D. Leguillon, Strength or toughness? A criterion for crack onset at a notch, *European Journal of Mechanics A/Solids*, 2002, 21, pp. 61-72.

Références de la Fig. 16 :

- [1] D. Kanno et al., *Electrochimica Acta*, 2011, 56, pp. 4015-4021.
- [2] F. Tariq et al., *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34 (15), pp. 3755–3761.
- [3] J. Villanova et al., *Journal of Power Sources*, 2013, 243, pp. 841-849.
- [4] G. J. Nelson et al., *Electrochemistry Communications*, 2011, 13, pp. 586-589.
- [5] G. J. Nelson et al., *Acta Materialia*, 2012, 60, pp. 3491-3500.
- [6] H. Iwai et al., *Journal of Power Sources*, 2010, 195, pp. 955-961.
- [7] H. Sumi et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157 (12), pp. B1747-B1752.
- [8] J. Joos et al., *Journal of Power Sources*, 2014, 246, pp. 819-830.
- [9] K. Matsuzakia et al., *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 3073-3082.
- [10] N. Shikazono et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157 (5), pp. B665-B672.
- [11] T. Matsui et al., *Solid State Ionics*, 2012, 225, pp. 50-54.
- [12] T. Matsui et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157 (5), pp. B776-B781.
- [13] J. Laurencin et al., *Journal of Power Sources*, 2012, 198, pp. 182-189.
- [14] J. R. Wilson et al., *Nature materials*, 2006, 5, pp.541-544.
- [15] J. S. Cronin et al., *Journal of Power Sources*, 2013, 233, pp. 174-179.
- [16] J. R. Wilson et al., *Scripta Materialia*, 2011, 65, pp. 67-72.
- [17] K. N. Grew et al., *Journal of Power Sources*, 2010, 195, pp. 7930-7942.
- [18] K. N. Grew et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157 (6), pp. B783-B792.
- [19] L. Holzer et al., *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 7076-7089.
- [20] L. Holzer et al., *Journal of Power Sources*, 2013, 242, pp. 179-194.
- [21] M. Kishimoto et al., *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 4555-4563.
- [22] M. Kishimoto et al., *Journal of Power Sources*, 2014, 266, pp. 291-295.
- [23] N. Vivet et al., *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 9989-9997.
- [24] N. Vivet et al., *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 7541-7549.
- [25] P.R. Shearing et al., *Chemical Engineering Science*, 2009, 64, pp. 3928-3933.
- [26] P.R. Shearing et al., *Electrochemistry Communications*, 2010, 12, pp. 1021-1024.
- [27] P.R. Shearing et al., *Journal of Power Sources*, 2010, 195, pp. 4804-4810.
- [28] P.R. Shearing et al., *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30, pp. 1809-1814.
- [29] P.R. Shearing et al., *Solid State Ionics*, 2012, 216, pp. 69-72.
- [30] Y. Guan et al., *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 1915-1919.
- [31] Y. Guan et al., *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 10601-10605.
- [32] Y. Guan et al., *Electrochimica Acta*, 2014, 121, pp. 386-393.
- [33] Y.-H. Lee, et al. *Journal of Power Sources*, 2014, 262, pp. 451-456.
- [34] J. Joos et al., *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 7302-7307.
- [35] T. Shimura et al., *Journal of Power Sources*, 2014, 267, pp. 58-68.
- [36] J. Joos et al., *Electrochimica Acta*, 2012, 82, pp. 268-276.
- [37] J. S. Cronin et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159 (4), pp. B385-B393.
- [38] M. E. Lynch et al., *Nano Energy*, 2013, 2, pp. 105-115.
- [39] N. S. K. Gunda et al., *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 3592-3603.

CHAPITRE II

Outils numériques : approche multi-échelle et multi-physique

1. PRESENTATION DES OUTILS DE L'ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE.....	49
1.1. Mise en forme des données brutes de la tomographie avant quantification de la microstructure ...	49
1.1.1. Traitement des images et segmentation	49
1.1.2. Artefacts dû à la discrétisation et augmentation de la taille des voxels	51
1.2. Quantification des propriétés de la microstructure	53
1.2.1. Propriétés morphologiques.....	53
1.3. Homogénéisation des propriétés effectives	56
1.3.1. Propriétés thermoélastiques.....	56
1.3.2. Propriétés de transport : conductivités et diffusivités des gaz	59
2. PRESENTATION DES MODELES THERMOELECTROCHIMIQUES	60
2.1. Comportement électrochimique apparent d'une électrode : modèle électrochimique local	60
2.1.1. Phénomènes de transport modélisé	61
2.1.2. Chemin réactionnel et cinétique électrochimique.....	62
2.1.3. Courbe de polarisation de l'électrode.....	63
2.2. Comportement thermoélectrochimique à l'échelle macroscopique du SRU	63
2.2.1. Hypothèses géométriques	64
2.2.2. Phénomènes de transfert de masse modélisés	64
2.2.3. Transfert de charge : aspects électrochimiques	65
2.2.4. Modélisation thermique	67
2.2.5. Couplage des modélisations électrochimique et thermique	68
2.3. Lien entre modèles « microscopique » et « macroscopique ».....	69

3. PRESENTATION DU MODELE THERMOMECHANIQUE A L'ECHELLE DU SRU.....	69
3.1. Simplification des matériaux et de la géométrie du SRU.....	70
3.2. Phénomènes pris en compte pour le calcul des contraintes.....	71
3.2.1. Phénomènes intrinsèques à la cellule.....	71
3.2.2. Phénomènes liés à l'interaction de la cellule avec le reste du SRU	72
3.2.3. Comportements des matériaux	74
3.3. Mise en œuvre numérique pour le calcul des contraintes.....	76
3.3.1. Maillage du SRU	76
3.3.2. Conditions aux limites et de contact.....	77
3.3.3. Hypothèse liée à la représentation bidimensionnelle	78
3.3.4. Simulation des différentes étapes du cycle de vie de l'EVHT	80
3.4. Simplification analytique du modèle numérique	81
3.5. Analyse de l'endommagement	83
4. CONCLUSION.....	84
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85

Chapitre II

Outils numériques : approche multi-échelle et multi-physique

Le principal objectif de ce travail est d'étudier les performances et la robustesse mécanique d'un électrolyseur à oxydes solides. La réponse de ce type de convertisseur électrochimique étant complexe et dépendantes de propriétés locales, une approche de modélisation multi-échelle (de la microstructure des électrodes au matériau continu) et multi-physique (thermique, électrochimique et mécanique) a été mise en œuvre. Pour ce faire, un outil numérique déjà disponible au laboratoire a été utilisé. Ce chapitre vise à présenter les principales caractéristiques de cet outil numérique en détaillant plus spécifiquement des ajouts et améliorations nécessaires à l'étude.

Au regard des objectifs de la thèse, il manquait parmi les outils existants, la prise en compte de l'environnement du SRU pour le calcul des contraintes thermomécaniques de la cellule (i.e. l'effet des interconnecteurs, des joints verres et des couches de liaison sur l'état de contraintes de la cellule). Par ailleurs, l'endommagement de la couche fonctionnelle du cermet, lieu de production de l'hydrogène, peut potentiellement être néfaste aux performances de l'électrolyseur. Partant de ce constat, une attention particulière a été portée pour modéliser les contraintes dans cette couche mince poreuse. Les coefficients thermoélastiques de cette couche n'étant pas connues et difficilement mesurables par des essais mécaniques, un calcul d'homogénéisation sur la reconstruction tridimensionnelle de la microstructure a été mis en place.

Dans l'approche globale utilisée, la reconstruction des électrodes, obtenue par nanoholotomographie aux rayons X, est traitée puis analysée par un ensemble d'outils qui sont synthétisés dans le premier paragraphe de ce chapitre. Ces outils permettent de déterminer les propriétés effectives des électrodes nécessaires aux modèles mécaniques et électrochimiques. Le second paragraphe de ce chapitre est consacré à une présentation des modèles électrochimiques. Un modèle « microscopique » développé à l'échelle de l'électrode est couplée à un modèle « macroscopique » permettant de calculer les performances et températures de l'électrolyseur. Le dernier paragraphe de ce chapitre présente le modèle thermomécanique développé spécifiquement pour l'étude. L'organigramme général de l'outil de modélisation est présenté en Fig. 1.

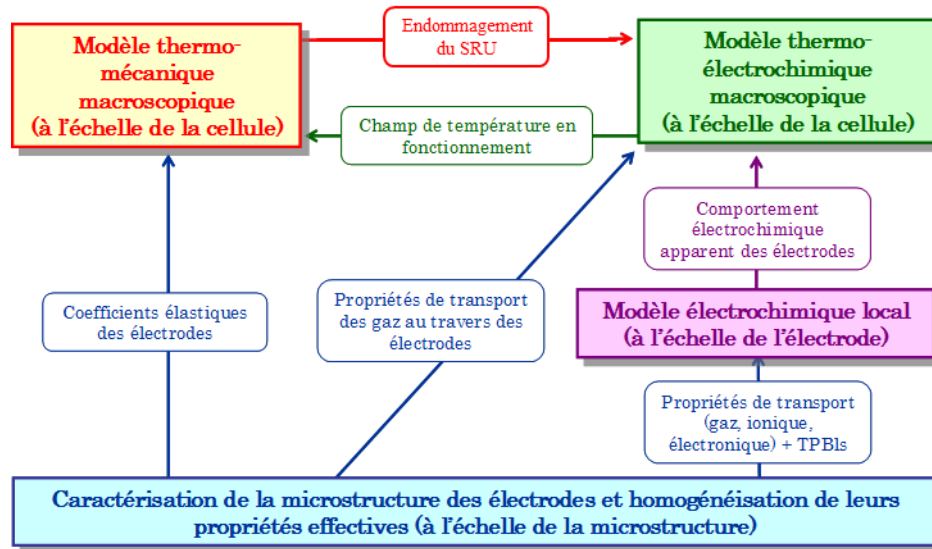


Figure II-1 : présentation générale de l'outil de modélisation présentant l'approche « multi-physique » et « multi-échelle ».

1. Présentation des outils de l'analyse de la microstructure

La réponse thermoélectrochimique et thermomécanique des SOEC est fonction d'un ensemble de propriétés locales des électrodes. Ces propriétés sont fortement dépendantes de la microstructure complexe de ces milieux, liée aux procédés de mise en forme utilisés. Sachant qu'il est difficile, voire impossible, d'obtenir les propriétés de ces couches minces poreuses avec des tests réalisés sur la cellule complète, la connaissance tridimensionnelle de leur microstructure est essentiel. Dans l'outil présenté, cette représentation 3D est obtenue par nano-holotomographie aux rayons X [1]. Une partie des paramètres d'entrée des modèles sont ensuite déterminés en analysant les reconstructions 3D d'électrodes.

1.1. Mise en forme des données brutes de la tomographie avant quantification de la microstructure

1.1.1. Traitement des images et segmentation

Une fois la procédure de nano-holotomographie aux rayons X réalisée, la reconstruction se présente sous la forme d'une image tridimensionnelle composée de voxels (i.e. des pixels en volume). Chacun de ces voxels présente un niveau de gris codé en 8 bits, soit une valeur comprise entre 0 et 255 (0 correspondant au noir et 255 au blanc). La distribution en niveaux de gris de l'image présente plusieurs pics relatifs à chacune des phases de l'électrode (cf. Fig. 2). L'objet du traitement initial de l'image consiste à la segmenter, c'est-à-dire à attribuer les voxels de chacun des pics de l'histogramme à une phase de l'électrode (par exemple, la porosité, la zircone yttrée et le nickel et pour l'électrode à

hydrogène). L'image segmentée est ensuite utilisée pour quantifier les propriétés effectives de l'électrode.

Les pics étant partiellement convolués les uns aux autres, une erreur peut être introduite lors de l'étape de seuillage (cf. Fig. 2). Pour limiter cette erreur, il a été proposé dans le cadre de ce travail d'utiliser un filtre pour améliorer la qualité de l'image. Le filtre retenu a été développé par Perona et Malik [2]. Ce filtre est particulièrement bien adapté à la problématique de l'étude puisqu'il permet d'homogénéiser les niveaux de gris à l'intérieur des phases de l'électrode tout en augment le contraste aux frontières. En d'autres termes, il permet une meilleure séparation des pics de l'histogramme (cf. Fig. 2). Ce filtre est basé sur un processus de diffusion anisotrope. A cette fin, la distribution initiale en niveaux de gris de l'image $I(x, y, z, t)$ est traitée dans un système itératif t selon l'expression suivante:

$$I(x, y, z, t) = \text{div}[c(x, y, z, t) \times \text{grad}(I)] \quad (\text{II} - 1)$$

Où le coefficient $c(x, y, z, t)$ est une propriété locale, déduite de la différence de niveau de gris avec le voxel voisin. Parmi les fonctions possibles de $c(x, y, z, t)$ [2], celle choisie permet d'améliorer le contraste entre chacune des phases de l'électrode. Ce filtre a été implémenté dans le logiciel Matlab®. Notons qu'une boucle sur t d'environ 500 itérations est nécessaire pour améliorer la qualité de l'image. L'effet du filtre est illustré sur le cermet en Fig. 3a et 3b, respectivement avant et après son application.

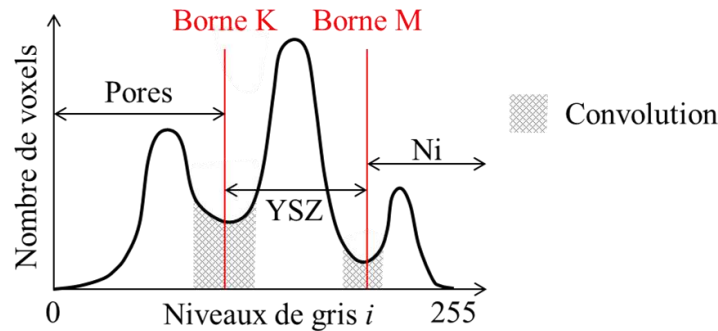


Figure II-2 : Exemple schématique de la représentation d'un histogramme de niveaux de gris pour le cermet Ni-YSZ

Une fois l'image filtrée, l'étape de segmentation (ou seuillage) consiste à placer une borne dans chaque vallée entre les pics de l'histogramme. Tous les voxels présentant des niveaux de gris compris entre deux bornes successives sont alors attribués à une des phases de l'électrode (cf. Fig. 2). Cette étape est cruciale car elle peut introduire un biais dans l'analyse en attribuant plus de matière à une phase au détriment des autres.

Le placement du seuil peut s'effectuer manuellement si la convolution est très faible. Néanmoins, dans les cas réels, il existe généralement un recouvrement partiel des pics de l'histogramme. Pour contourner cette difficulté, il a été proposé d'utiliser une méthode automatique qui assure un positionnement « idéal » des seuils de segmentation. La méthode retenue a été proposée par Otzu [3] (considérée comme l'une des plus efficaces [4]) et implémentée dans Matlab®. Elle s'appuie sur une analyse statistique globale de la distribution

en niveau de gris et ne nécessite aucun paramètre d'entrée autre que le nombre de phase. Dans l'approche utilisée, les niveaux de gris sont rassemblés en « clusters » de voxels, rattachés chacun à une phase de l'électrode. Si l'on considère par exemple le cermet de l'électrode H_2 , on obtient les trois groupes suivant :

$$\left\{ \sum_{i=0}^K p_i \right\} + \left\{ \sum_{i=K}^M p_i \right\} + \left\{ \sum_{i=M+1}^{255} p_i \right\} = 1 \quad \text{avec } p_i = \frac{n_i}{N} \quad (\text{II} - 2)$$

Pores YSZ Ni

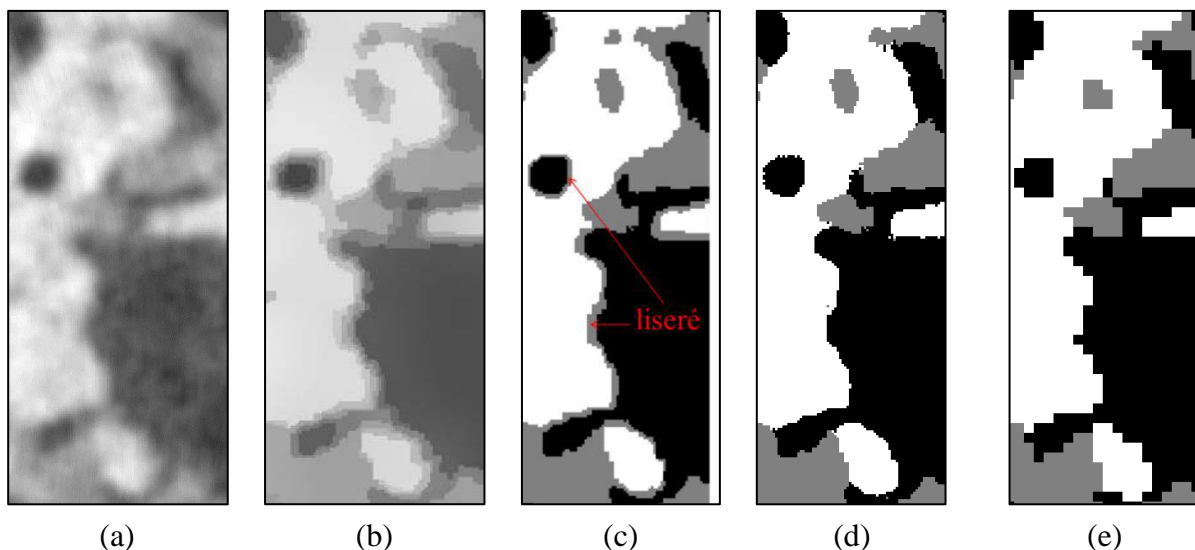
Où n_i représente le nombre de voxels dont le niveau de gris est égal à i , N le nombre total de voxels et p_i la probabilité qu'un voxel appartienne au niveau de gris i . Les termes K et M correspondent aux valeurs des bornes recherchées. L'analyse statistique consiste à exprimer la variance totale de la distribution σ_T^2 en deux contributions distinctes : $\sigma_T^2 = \sigma_W^2 + \sigma_B^2$. La première, σ_W^2 , dite variance « intra-classe », est la somme des variances à l'intérieure de chaque cluster. La seconde, σ_B^2 , dite variance « inter-classe », se définit comme la variance des moyennes de chaque cluster. La méthode consiste alors à placer les seuils de tel sorte que la variance « inter-classe », σ_B^2 , soit maximisée tout en minimisant la variance « intra-classe », σ_W^2 . Outre le fait que la segmentation soit automatique, la méthode présente également l'avantage de définir un critère de séparabilité des phases, η , [3]. En d'autres termes, ce critère, qui varie entre 0 et 1, qualifie la qualité de la segmentation. En effet, une valeur nulle correspond à une distribution uniforme des niveaux de gris et donc une segmentation impossible. Une valeur unitaire signifie que chaque phase est représentée par un niveau de gris unique et distinct des autres phases. Dans ce cas, la segmentation est idéale. Dans la pratique, il a été observé lors de cette étude que seuls des volumes avec un critère supérieur ou égal à environ 0.87 peuvent être exploités pour l'étape de segmentation (cf. § III-1.1.1).

1.1.2. Artefacts dû à la discrétisation et augmentation de la taille des voxels

Lorsque que la reconstruction est composée de plus de 2 phases, un artefact peut survenir lors de l'étape de segmentation. Nous prenons dans la suite de ce paragraphe l'exemple du cermet Ni-YSZ, pour lequel les pores apparaissent en « gris foncé », le nickel en « gris clair », tandis que la zircone yttrée présente des niveaux de gris intermédiaires (cf. Fig. 3a et 3b). A la frontière entre les pores et le Ni, la transition des niveaux de gris de l'image n'est pas immédiate et passe par les niveaux de gris relatif à ceux de la zircone yttrée (cf. Fig. 3a et 3b). Lors du seuillage, les voxels relatif à ces niveaux de gris intermédiaires le long de la frontière Ni / pore vont être attribués à la phase YSZ : il en résulte après segmentation un liseré continu de zircone yttrée à l'interface du nickel et de la porosité (cf. Fig. 3c). Cet effet indésirable a été mis en évidence par L. Holzer et al. [5] et par J. Joos et al. [6]. La dimension caractéristique de ce liseré est de l'ordre de la résolution spatiale de l'image, estimée dans notre cas à environ 75 nm [1]. La taille des voxels étant de 25 nm, on estime que ce liseré doit contenir environ 3 voxels.

La présence de ce fin liseré d'YSZ « recouvrant » les particules de Ni dans la reconstruction segmentée n'a pas de réalité physique et empêche tout calcul sur la microstructure [6]. Pour contourner cette difficulté, un algorithme original basé une approche géométrique a été proposé dans cette étude. La méthode mise en place repose sur l'hypothèse qu'après mise en forme, il n'existe pas de film de zircone yttrée de moins de 100 nm d'épaisseur entourant les particules de Ni et en contact avec la porosité. Cette hypothèse semble tout à fait réaliste au regard des observations de l'électrode effectuées au MEB (Microscope Electronique à Balayage). Par conséquent, dans l'algorithme, tous les films de YSZ d'épaisseur inférieur ou égale à 100 nm localisés à l'interface Ni / Pores sont détectés et identifiés comme un artefact due à la segmentation. Les voxels proches de la porosité sont alors attribués à la phase gaz tandis que ceux proches du Ni sont rattachés au nickel (cf. Fig. 3d). L'annexe 1 détaille l'algorithme implémenté dans Matlab.

Il est important de noter que les dimensions typiques des reconstructions issues de la nano-holotomographie aux rayons X sont de l'ordre de $1,05 \times 10^5 \mu\text{m}^3$. Comme mentionné dans le chapitre précédent (cf. § I-3.2.1), ce volume permet d'obtenir une bonne représentativité statistiques du milieu étudié mais nécessite de manipuler un grand nombre de voxels ($6,75 \times 10^9$ voxels par reconstructions). Ce nombre s'avère incompatible avec certains calculs d'homogénéisation effectués sur la microstructure. Dans ce cas, il est prévu l'utilisation une procédure permettant de réduire la résolution, c'est-à-dire d'augmenter la taille des éléments de la reconstruction (cf. Fig. 3e). Le principe et le détail de l'algorithme utilisé est présenté en référence [7].



Images en niveaux de gris :

0 (noir) à 255 (blanc) : pores → YSZ → Ni

Images segmentées :

■ Pores ■ YSZ □ Ni

Figure II-3 : Etapes de la mise en forme des données brutes de la tomographie illustrées sur une zone du cermet Ni-YSZ : (a) image brute, (b) application du filtre de diffusion anisotrope, (c) segmentation et (d) suppression du liseré. L'augmentation de la taille des voxels, variable selon le paramètre calculée, est représentée ici pour une variation du volume des voxels de $25 \times 25 \times 25 \text{ nm}^3$ à $100 \times 100 \times 100 \text{ nm}^3$ (e).

1.2. Quantification des propriétés de la microstructure

Une fois l'électrode reconstruite en 3 dimensions, il s'agit de déterminer les propriétés effectives de ce milieu hétérogène. On distingue les paramètres purement géométriques des propriétés équivalentes représentatives d'un milieu continu et homogène. Les propriétés géométriques caractérisent la morphologie des électrodes comme par exemple la surface spécifique ou le rayon moyen des particules (cf. § 1.2.1). Les propriétés équivalentes à un milieu homogène sont directement associées à un phénomène physique tel que la diffusion des espèces ou le comportement élastique du matériau hétérogène (cf. 1.2.2). On rappelle que ces paramètres sont ensuite introduits dans les modèles développés (cf. organigramme de la Fig. 1).

1.2.1. Propriétés morphologiques

Fractions volumiques et volume percolant : les fractions volumiques ε sont simplement déterminées en sommant le nombre de voxel appartenant à chaque phase divisé par le nombre de voxel total. Le volume percolant de chaque phase, assurant le transport des espèces, est obtenu en suivant la procédure décrite en référence [7]. La percolation ou la connectivité des phases est déterminée selon la règle suivante : deux voxels appartenant à la même phase sont considérés comme connectés uniquement s'ils partagent une face commune, tandis qu'ils sont considérés comme disjoints s'ils sont liés par une arête ou par un vertex (i.e. un des 8 sommets du cube).

Lignes de contact triples : la longueur des lignes de contact triples¹ est calculée en sommant les arêtes de voxels communes aux phases électronique, ionique et gaz (cf. Fig. 4) selon la procédure proposée par K. N. Grew et al. [8]. Si l'on restreint l'analyse aux phases percolées, les TPBs correspondent aux sites actifs lieux des réactions électrochimiques : la longueur obtenue est donc celle des lignes de contact triples électrochimiquement actives². Les deux paramètres ainsi calculés sont ensuite généralement exprimés sous la forme d'une densité (ξ_{TPBL} et ξ_{EATPBL}) en les divisant par le volume étudié.

A cause de la discrétisation en éléments cubiques (i.e. les voxels), la longueur des lignes des TPBs incluse dans la structure numérisée est surestimée [9]. En considérant des lignes aléatoirement orientées, Wilson et al. ont montré qu'il faut corriger la valeur des TPBLs et EATPBLs par un facteur de 0.687 [9].

¹ Noté par la suite sous son acronyme anglais : TPBL, Triple Phase Boundary Length.

² Noté par la suite sous son acronyme anglais : EATPBL, Electrochemically Active Triple Phase Boundary Length.

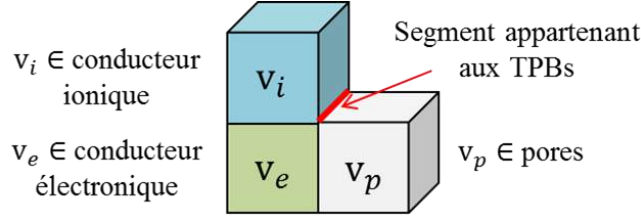


Figure II-4 : Ligne de contacts triples (TPBs) dans le cas d'une représentation du milieu par des voxels cubiques.

Rayons moyens des particules et surfaces spécifiques : dans une microstructure simple, comme un empilement de sphères par exemple, il est aisé de définir et de déterminer le rayon moyen des particules. Pour une microstructure complexe, telle que celle des électrodes SOECs, la définition d'une dimension caractéristique de la phase étudiée est moins évidente. Pour ce faire, des fonctions dites de « morphologies mathématiques » peuvent être mises en œuvre [10,11]. Ces fonctions permettent de déterminer un ensemble de paramètres géométriques sans pour autant formuler d'hypothèse préalable sur la géométrie des particules de la microstructure.

Dans l'outil utilisé, le rayon moyen des particules est calculé à l'aide d'une fonction dite « fonction de covariance » $C(h)$ [10,11]. Cette fonction traduit la probabilité pour que deux points éloignés d'une distance h soient tous deux inclus dans la phase étudiée (cf. Fig. 5a). Elle s'exprime donc par la relation suivante (illustrée suivant la direction \vec{e}_x) :

$$C(h) = P\{x \in \text{phase}, x + h \in \text{phase}\} = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N k(x, y, z) \times k((x + h), y, z) \quad (\text{II} - 3)$$

$$\text{avec } k(x, y, z) = \begin{cases} 1 & \text{si } (x, y, z) \in \text{phase} \\ 0 & \text{si } (x, y, z) \notin \text{phase} \end{cases}$$

Où N est le nombre de tirages. Dans le code, la fonction de covariance est déduite d'une seconde fonction appelée « covariogramme géométrique ». Cette fonction $K(h)$ mesure l'intersection entre la phase étudiée du matériau et son image après une translation h du milieu (cf. Fig. 5b). La relation entre $C(h)$ et $K(h)$ est donnée par la relation suivante (cf. annexe 2) [12] :

$$C(h) = \frac{K(h)}{V(h)} \quad \text{avec} \quad K(h) = \iiint_{V(h)} k(x, y, z) \times k((x + h), y, z) \times dV \quad (\text{II} - 4)$$

Où $V(h)$ est le volume de d'intersection totale. La Fig. 5a illustre la fonction de covariance calculée sur la phase gaz d'une reconstruction 3D d'un support Ni-YSZ commercial. Comme attendu, $C(h)$ est égale à la porosité ε pour $h = 0$ et tend vers une valeur asymptotique correspondant au carré de la porosité : $C(h \rightarrow \infty) = \varepsilon^2$ [10, 11]. La distance h^* pour atteindre cette limite est appelée « portée de la covariance » et correspond à la perte de corrélation. Cette longueur caractéristique peut être attribuée au « diamètre moyen » de la phase étudiée [10, 11].

La surface spécifique S_p se définit comme la surface développée de la phase considérée $S_{développée}$ divisée par le volume total de la phase V_{phase} . Elle se déduit directement du covariogramme géométrique (cf. Fig. 5b) selon l'expression suivante (cf. annexe 2 pour plus de détails) [10]:

$$S_p = \frac{S_{développée}}{V_{phase}} \quad \text{avec} \quad S_{développée} = -4 \times \left. \frac{d(K(h))}{dh} \right|_{h=0} \quad (\text{II} - 5)$$

Il est à noter que cette méthode s'affranchit de la discrétisation du milieu (i.e. aucune erreur n'est induite dans le calcul de la surface développée, contrairement au cas d'un comptage direct).

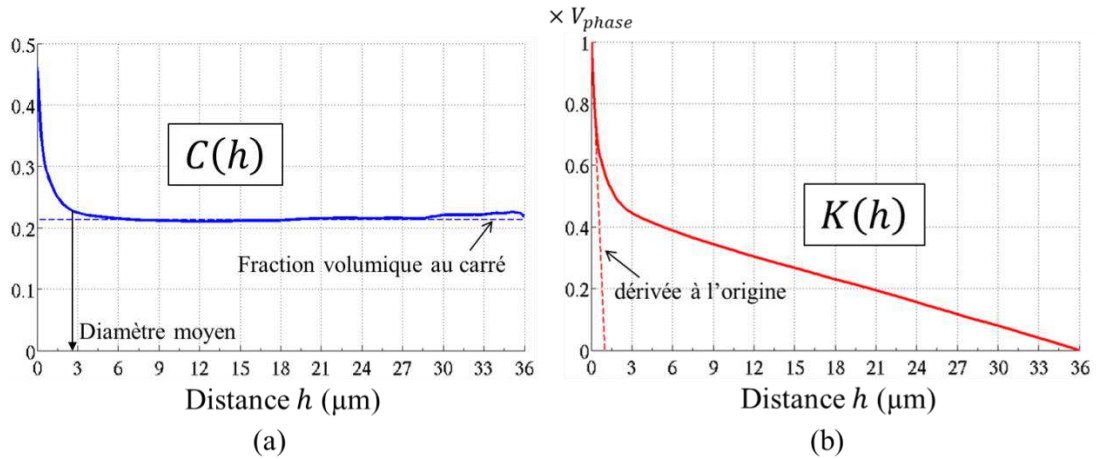


Figure II-5 : (a) Fonction de covariance et (b) covariogramme géométrique, calculés sur la phase gaz d'une reconstruction 3D d'un support Ni-YSZ commercial.

Distribution de la taille des particules (densité de probabilité) : plusieurs méthodes sont disponibles dans la littérature pour déterminer la distribution de la taille des particules d'une phase [5, 13]. Dans le cadre de ma thèse, j'ai choisi une approche purement géométrique [13]. Dans cette représentation, la phase analysée est représentée par un ensemble de sphères qui peuvent se chevaucher et qui sont tangentes à la phase complémentaire, comme illustrée en Fig. 6. Le terme $p(r_i)$ est défini comme la probabilité qu'un voxel appartienne à $S(r_i)$, définie comme la plus grande sphère possible de rayon r_i :

$$p(r_i) = \frac{1}{V_{phase}} \times \sum_{V_{phase}} f \times V_{voxel}(x, y, z) \quad (\text{II} - 6)$$

$$\text{avec } f = \begin{cases} 1 & \text{si } (x, y, z) \subset S(r_i) \\ 0 & \text{si } (x, y, z) \not\subset S(r_i) \end{cases}$$

La probabilité cumulée $P(R)$ qu'un voxel appartienne à une sphère de rayon inférieur ou égale à R est ensuite calculée en sommant les termes $p(r_i)$:

$$P(R) = P(0 \leq r \leq r_n = R) = \sum_{i=1}^n p(r_i) = \int_{r=0}^R PSD(r) \times dr \quad (\text{II} - 7)$$

Finalement, la distribution de la taille des particules $PSD(r)$ est obtenue en traçant la dérivée de la fonction $P(R)$. Cette description fournit la distribution exacte pour des particules de morphologie sphérique ou cylindriques. Néanmoins, il a été montré que cette définition géométrique reste applicable à des milieux irréguliers [13] tels que les matériaux étudiés.

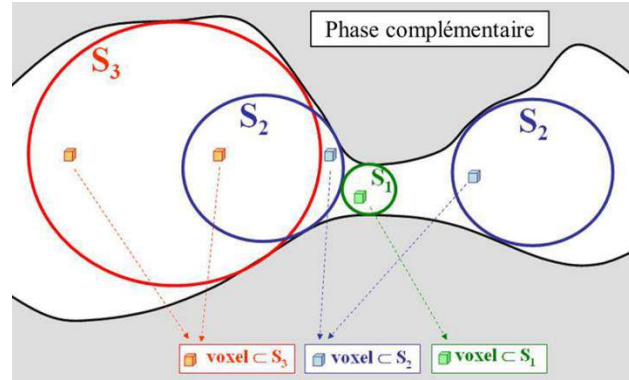


Figure II-6 : Description schématique de la phase étudiée par un ensemble de sphères tangentes la phase complémentaire et pouvant se chevaucher. Chaque voxel est attribuée à la plus grande sphère possible [12].

1.3. Homogénéisation des propriétés effectives

Au-delà des propriétés purement morphologiques, il reste également à déterminer un ensemble de paramètres physiques équivalents au milieu hétérogène étudié. On parle alors de calculs d'homogénéisation. Le principe de cette analyse consiste à déterminer, à partir de l'analyse d'une microstructure hétérogène, une propriété à l'échelle macroscopique continue du matériau.

L'outil utilisé permet de calculer les conductivités électroniques et ioniques des électrodes poreuses ainsi que les coefficients de diffusion effectifs des gaz [7]. Dans le cadre de cette étude, l'outil a été enrichi par le calcul des coefficients thermoélastiques des électrodes [14]. Ces méthodes sont décrites ci-après et ont été implémentés dans le solveur éléments finis Cast3M.

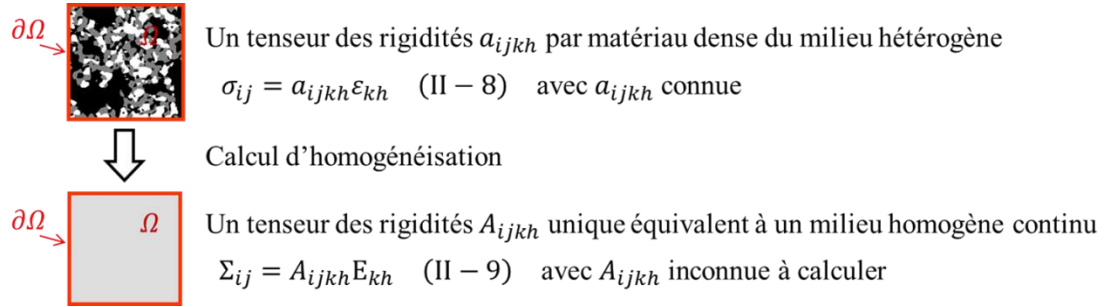
1.3.1. Propriétés thermoélastiques

a. Le module de Young et le coefficient de Poisson

Problématique et notations : à partir du tenseur des rigidités locales a_{ijkh} , connu pour chacun des matériaux denses composant la microstructure hétérogène, la problématique est de déterminer le tenseur des rigidités équivalent à un milieu homogène A_{ijkh} . Pour ce faire, comme représenté en Fig. 7, on extrait de la reconstruction 3D un Volume Élémentaire statiquement Représentatif (VER) (cf. § I-3.2.1) du milieu hétérogène afin de le remplacer par un milieu équivalent doté de propriétés homogènes. Les notations utilisées dans ce chapitre sont reportés dans le tableau 1.

Tableau II-1 : Notation à l'échelle microscopique et macroscopique

	Echelle microscopique	Echelle macroscopique
Contraintes	σ_{ij}	Σ_{ij}
Déformations	ε_{ij}	E_{ij}
Tenseur des rigidités	a_{ijkh}	A_{ijkh}


 Figure II-7 : Homogénéisation du tenseur des rigidités. Le terme Ω désigne le Volume Élémentaire Représentatif (VER) et $\partial\Omega$ son pourtour.

Règle du calcul d'homogénéisation : pour effectuer ce type de calcul, on doit se doter d'une règle d'équivalence entre le milieu « réel » et le milieu « homogénéisé ». Une approche énergétique est classiquement adoptée : elle stipule que l'énergie de déformation calculée à partir des champs macroscopiques sur le volume du VER doit être égale au travail des forces microscopiques sur le contour du domaine. Elle se traduit par le lemme de Hill, qui signifie que l'énergie de déformation élastique calculée à partir des champs macroscopiques est égale à la moyenne des énergies calculés avec les champs locaux :

$$\Sigma_{ij} E_{ij} = \frac{1}{V_{VER}} \times \iiint_{VER} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV \quad (\text{II} - 10)$$

Où les déformations et contraintes à l'échelle macroscopique correspondent à la moyenne des valeurs microscopiques :

$$\Sigma_{ij} = \frac{1}{V_{VER}} \times \iiint_{VER} \sigma_{ij} dV \quad \text{et} \quad E_{ij} = \frac{1}{V_{VER}} \times \iiint_{VER} \varepsilon_{ij} dV \quad (\text{II} - 11)$$

Les méthodes d'homogénéisation reviennent à résoudre un équilibre mécanique en appliquant des conditions aux limites qui satisfassent le jeu d'équations précédent.

- Une première approche simple consiste à considérer le tenseur des contraintes ou déformations microscopiques constant dans tout le domaine Ω et égal à celui du tenseur macroscopique (soit $\sigma_{ij} = \Sigma_{ij}$ pour la méthode de Reuss ou $\varepsilon_{ij} = E_{ij}$ pour la méthode de Voigt). Ces hypothèses sont représentatives d'une microstructure dont les phases seraient agencées en parallèle ou perpendiculairement à l'axe de sollicitation, respectivement pour la méthode en contrainte ou déformation. Elles aboutissent au calcul du tenseur des rigidités ou

des souplesses homogénéisés comme égal à la simple moyenne de tenseurs locaux. Ces méthodes donnent cependant des résultats peu réalistes lorsqu'elles sont appliquées à la microstructure complexe des électrodes SOECs. Il est donc nécessaire d'envisager d'autres méthodes qui puissent rendre compte de l'effet de ces microstructures. Deux méthodes ont été mise en œuvre : la méthode de « Hill-Mandel » et la méthode dite des « moyennes ».

- Dans l'approche de Hill-Mandel [15-18], les conditions aux limites de Voigt ou Reuss ne sont appliquées que sur le contour $\partial\Omega$ du VER. En d'autres termes, cette méthode stipule que la contrainte ou la déformation microscopique est homogène et égale au tenseur macroscopique uniquement sur le pourtour externe du domaine étudié :

$$\begin{array}{cc} u_i = E_{ij}y_j \text{ sur } \partial\Omega & \text{ou} & \sigma_{ij}n_j = \Sigma_{ij}n_j \text{ sur } \partial\Omega \\ \text{Approche en déformations} & & \text{Approche en contraintes} \end{array} \quad (\text{II} - 12)$$

Du fait de la porosité ouverte des électrodes, il n'est pas pertinent d'appliquer une contrainte sur tout le contour du domaine. Par conséquent, seule l'approche en déformation homogène a été utilisée.

- La méthode dite des « moyennes » [19] suppose que le milieu présente une microstructure périodique. La condition limite pour le calcul d'homogénéisation s'applique cette fois-ci sur le volume du VER. L'analyse s'effectue en imposant un champ de déplacement \bar{u} décomposé en un champ linéaire $E_{ij}y_j$ et d'un champ périodique \bar{w} :

$$u_i = E_{ij}y_j + w_i \quad \text{sur } \Omega \quad (\text{II} - 13)$$

La fonction w_i est périodique dans Ω et prend des valeurs égales sur les faces opposés du domaine. Une condition d'anti-périodicité est rajoutée sur $\sigma_{ij}n_j$ (i.e. valeurs opposées sur les faces opposées du domaine).

Dans la pratique, la reconstruction 3D de l'électrode est maillée en transformant les voxels de chaque phase en éléments cubiques. Le calcul d'homogénéisation est effectué en résolvant l'équilibre mécanique par la méthode des éléments finis avec les conditions limites décrites ci-dessus [14]. Six calculs, correspondant à 6 chargements indépendants, sont nécessaires pour déterminer l'ensemble des composantes du tenseur des rigidités (cf. annexe 3). A partir de cette information, il devient possible de vérifier l'isotropie du milieu, et le cas échéant, d'exprimer le module de Young et coefficient de poisson effectif.

b. Le coefficient de dilatation thermique

En plus des coefficients d'élasticité, il est essentiel de connaître les coefficients de dilation thermiques des électrodes. En effet, l'écart de dilation entre les couches de la structure de l'électrolyseur gouverne le niveau de contrainte dans la cellule (cf. § V).

Dans l'approche mise en place [14], un unique calcul thermomécanique est nécessaire pour déterminer les coefficients de dilatation thermique effectifs du matériau suivant les 3

directions de l'espace. Toutes les phases solides du volume analysé sont maillées avec les coefficients thermoélastiques identiques à ceux des matériaux denses. Un chargement thermique $\Delta T = T_1 - T_0$, correspondant à la plage de température étudiée est appliqué. Des conditions aux limites de symétrie et de planéité sont imposées comme illustré en Fig. 8. Finalement, les coefficients de dilatations thermiques α_i sont déduits du calcul par les relations suivantes :

$$\alpha_i = \varepsilon_i^{th} / \Delta T, \text{ soit } \alpha_i = \frac{\Delta L_i}{L_{i,0} \times \Delta T} \text{ avec } \Delta L_i = L_{i,1} - L_{i,0} \quad (\text{II} - 14)$$

Où $L_{i,0}$ et $L_{i,1}$ sont respectivement la dimension initiale du domaine suivant la direction i et celle calculée après dilatation de la microstructure.

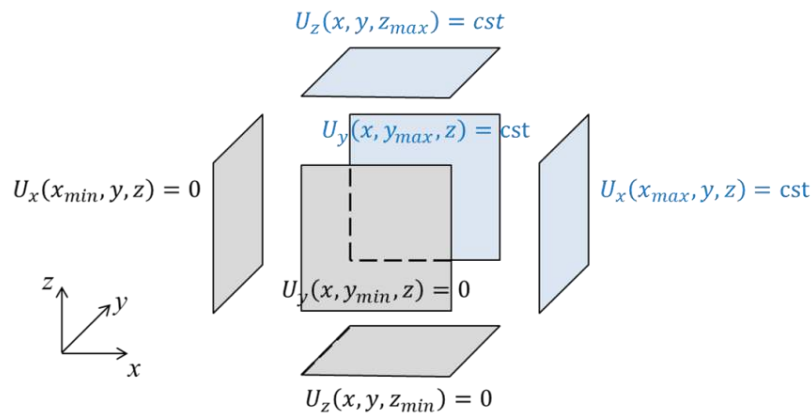


Figure II-8 : Conditions aux limites appliquées sur les frontières des phases solides du volume analysé (en gris : conditions de symétrie, en bleu : conditions de planéité). Le déplacement est noté U .

1.3.2. Propriétés de transport : conductivités et diffusivités des gaz

Les coefficients effectifs de conductivité ionique et électronique ou de diffusion des gaz doivent être également calculés en fonction des valeurs des coefficients intrinsèques. La méthode d'homogénéisation mise en place pour les coefficients de diffusion et de conductivité dérive d'une approche de type « Hill-Mandel » en exploitant l'équivalence entre forces/flux et déplacements/potentiels.

Il est à noter que chaque phase de l'électrode étant un conducteur soit électronique (Ni, LSM) soit ionique (YSZ) soit gaz (pores), le phénomène de diffusion des espèces au sein de chaque phase reste confiné au sein de celle-ci. Par conséquent, dans la méthode d'homogénéisation utilisée [7], seule la phase responsable de la diffusion est maillée. Des conditions aux limites en flux, concentrations ou mixtes sont imposées sur les deux faces opposées, normales à la direction étudiée, du volume analysé. Une condition à flux nul est considérée sur les autres surfaces libres du maillage. L'équation de la diffusion en stationnaire est ensuite résolue sur le volume percolant par la méthode des éléments finis :

$$-D^{dense} \times \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right\} = 0$$

avec $D^{dense} = \sigma_{\text{électronique}}^{dense}, \sigma_{\text{ionique}}^{dense}$ ou D_{gaz}^{dense} selon la phase étudiée, (II – 15)
 C la concentration ou le potentiel en (x, y, z)
 et σ la conductivité ionique ou électronique

Une fois le champ de concentration calculée, le coefficient de diffusion effectif $D_i^{effectif}$ est déduit en égalisant le flux macroscopique avec la moyenne des flux microscopiques issu du calcul numérique. Dans la pratique, le coefficient de diffusion des gaz ou la conductivité effective sont classiquement reliés aux paramètres microstructuraux de l'électrode par une relation phénoménologique déduite de la loi d'Archie [20]:

$$\frac{D_i^{effectif}}{D^{dense}} = \frac{\varepsilon}{\tau_i} \quad (\text{II} - 16)$$

Où τ_i représente le facteur de tortuosité « apparent » [20] de la phase dans la direction i et ε la fraction volumique connectée.

2. Présentation des modèles thermoélectrochimiques

Dans cette étude, l'utilisation des modèles thermoélectrochimiques a pour principale vocation de déterminer les performances et gradients thermiques en fonctionnement de l'EVHT. Les modèles utilisés sont structurés en deux modules complémentaires. Le modèle « microscopique » [21, 22] a été développé à l'échelle de l'électrode. Il tient compte de la microstructure des couches fonctionnelles et collectrice et permet de déterminer une cinétique électrochimique apparente pour le modèle « macroscopique » [22-24], développé à l'échelle du SRU. Les modèles « microscopiques » et « macroscopiques » sont présentés dans un premier temps (cf. § 2.1 et 2.2) et le lien entre eux est ensuite explicitement détaillé (cf. § 2.3).

2.1. Comportement électrochimique apparent d'une électrode : modèle électrochimique local

Le modèle « microscopique » [21, 22] est isotherme et considère une tranche d'électrode prise le long de la cellule (cf. Fig. 9). Les couches fonctionnelle et collectrice sont représentées. Les phases ioniques, électronique et gaz sont décrites par des paramètres de la microstructure. Le mécanisme réactionnel, qui peut être décomposé en une suite d'étapes élémentaires, intervient dans tout le volume de la couche fonctionnelle. Le dénominateur commun à tous les chemins réactionnels possibles correspond à l'étape de transfert de charge, c'est-à-dire à la réaction électrochimique elle-même. Celle-ci se déroule aux lignes de points triples de l'électrode.

Dans cette approche, on cherche à déterminer la tension locale de l'électrode E en fonction d'un courant donné. La tension locale s'exprime dans la couche fonctionnelle par la différence entre le potentiel électronique de la phase conductrice des électrons φ_{e^-} et le potentiel ionique de la phase conductrice des ions O^{2-} φ_{io} :

$$E(z) = \varphi_{e^-}(z) - \varphi_{io}(z) \quad \text{avec} \quad 0 \leq z \leq CF \quad (\text{II} - 17)$$

La surtension de l'électrode $\eta(z)$ correspond à la différence entre la tension locale en z et la tension à courant nul :

$$\eta(z) = E(z) - E_{i=0} \quad \text{avec} \quad 0 \leq z \leq CF \quad (\text{II} - 18)$$

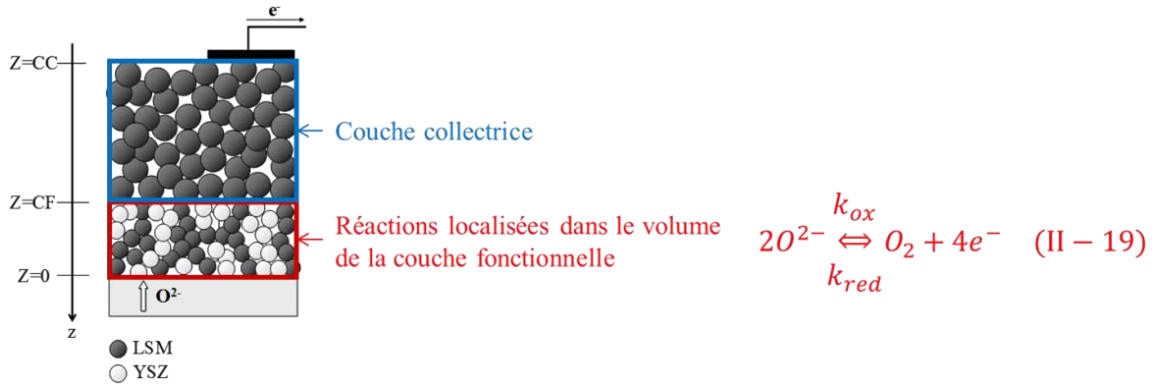


Figure II-9 : Schéma d'une tranche d'électrode prise en compte dans le modèle local. Ce schéma est illustré sur l'électrode à oxygène LSM-YSZ. Le terme k_{ox} (k_{red}) correspond à la constante cinétique d'oxydation (de réduction). Le système d'axe de ce modèle est également représenté [21].

2.1.1. Phénomènes de transport modélisé

Les phénomènes de transport modélisés sont synthétisés en Fig. 10. Ils tiennent compte de la diffusion des gaz dans les porosités de l'électrode ainsi que du transport des espèces électronique et ionique dans les phases solides.

Le transfert du gaz est décrit au travers d'un modèle, le « Dusty Gaz Model », qui est bien adapté pour décrire le transport moléculaire dans l'électrode [23]. Ce modèle combine une diffusion de type moléculaire et de Knudsen :

$$\frac{N_i}{D_{i,k}^{eff}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{y_j \times N_i - y_i \times N_j}{D_{i,j}^{eff}} = \frac{P_T}{R \times T} \times \frac{dy_i}{dz} \quad (\text{II} - 20)$$

Où N_i représente le flux molaire de l'espèce i , y_j sa fraction molaire, P_T la pression totale et R la constante des gaz parfaits. Les termes $D_{i,k}^{eff}$ et $D_{i,j}^{eff}$ correspondent aux coefficients de diffusion moléculaire et de Knudsen effectifs. Ils sont reliés à leurs coefficients de diffusion intrinsèques par l'intermédiaire de la fraction volumique des pores et du facteur de tortuosité des gaz (cf. éq. 16). On notera que le coefficient de diffusion de Knudsen dépend également du rayon moyen des pores [23].

Le transfert de charge, qu'il soit électronique ou ionique, s'effectue par diffusion dans l'état solide. Ce peut ainsi s'exprimer par une simple loi d'Ohm écrite pour la phase ionique (YSZ) ou pour la phase conductrice électronique (Ni ou LSM):

$$i_{e^-} = -\sigma_{phase\ e^-}^{eff} \times \frac{d\varphi_{e^-}}{dz} \quad \text{et} \quad i_{io} = -\sigma_{phase\ io}^{eff} \times \frac{d\varphi_{io}}{dz} \quad (\text{II} - 21)$$

Où i est le courant électronique ou ionique, φ correspond au potentiel électrique et σ la conductivité effective du milieu. Là encore, cette propriété s'exprime en fonction des paramètres microstructuraux.

Dans la couche fonctionnelle, les réactions conduisent à la production et/ou consommation des espèces gazeuses, ionique et électronique. Il en résulte des termes sources dans chaque phase qui modifient les flux. Aux équations de transport mentionnées ci-dessus, il est donc nécessaire de rajouter un bilan de matière ou de charge en chaque tranche élémentaire dz de la couche fonctionnelle. Si l'on considère l'électrode à hydrogène par exemple, ce bilan s'exprime de la manière suivante :

$$d_{N_{H_2O}} = -d_{N_{H_2}} = \frac{+j(z)}{2F} dz \quad (\text{II} - 22)$$

Où le terme F désigne la constante de Faraday. Le terme j correspond aux termes sources électronique exprimés en Ampères par unité de volume d'électrode. Un bilan charge de même type est également écrit pour la phase ionique et électronique, soit respectivement : $di_{io} = +j(z)dz$ et $di_{e^-} = -j(z)dz$.

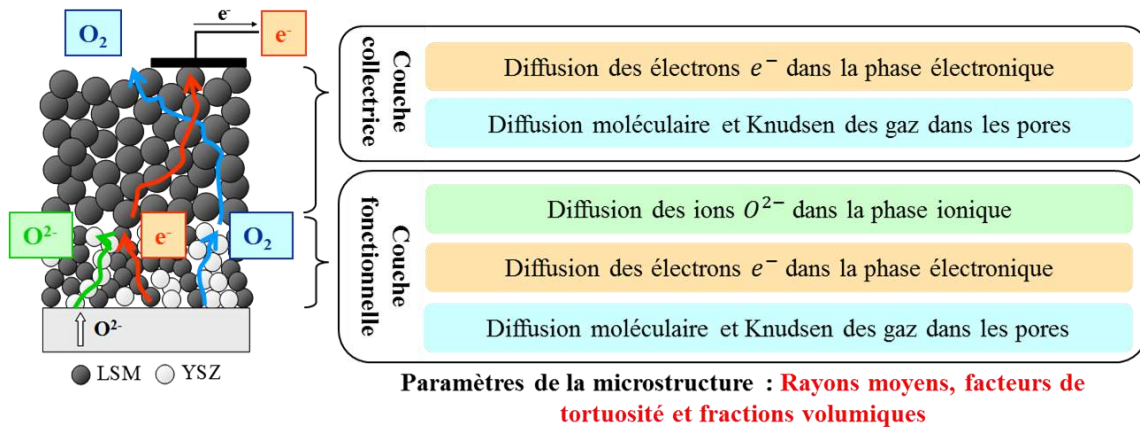


Figure II-10 : Phénomènes de transport modélisés, illustrés sur l'électrode à oxygène LSM-YSZ.

2.1.2. Chemin réactionnel et cinétique électrochimique

Les termes sources électroniques $j(z)$ sont reliés à la cinétique résultante du chemin réactionnel modélisé. Cette cinétique s'exprime par une vitesse de production $v(z)$ des électrons en mol par unité de temps et de volume :

$$j(z) = nFv(z) \quad (\text{II} - 23)$$

Où n est le nombre d'électrons échangés (soit $n = 4$ pour la production d'oxygène et $n = 2$ pour la réduction de l'eau).

- Dans l'outil numérique utilisé, le chemin réactionnel pour un cermet Ni-YSZ en polarisation cathodique est modélisé par un simple transfert de charge aux lignes de contact triples. La vitesse s'écrit en utilisant le formalisme d'une équation de Butler-Volmer généralisée dépendant de la densité des TPBs actifs (ξ_{EATPBL}) :

$$v(z) = \xi_{EATPBL} \times \left\{ k_{ox} \times e^{\frac{\alpha_a \times 2 \times F \times E}{R \times T}} \times P_{H_2} - k_{red} \times e^{\frac{-\alpha_c \times 2 \times F \times E}{R \times T}} \times P_{H_2O} \right\} \quad (II - 24)$$

Où α_a et α_c sont les facteurs de symétrie de la réaction électrochimique $\alpha_a + \alpha_c = 1$, P_i les pressions partielles d'hydrogène et de vapeur d'eau et cinétiques k_{ox} et k_{red} les constantes cinétiques du transfert de charge.

- Pour l'anode LSM-YSZ, le chemin réactionnel est également constitué d'un transfert de charge suivi d'une désorption des adsorbats d'oxygène en surface d'électrode (où la surface spécifique calculé sur la microstructure de l'électrode intervient) pour former les molécules de gaz dans les porosités de l'électrode (cf. références [21, 22] pour plus de détail).

2.1.3. Courbe de polarisation de l'électrode

Pour une température donnée, l'utilisation du modèle « microscopique » permet de calculer la tension apparente de l'électrode, qui est égale au potentiel ionique et électronique pris de chaque côté de la couche fonctionnelle (cf. système de coordonnées de la Fig. 9):

$$\tilde{E} = \varphi_e(z = FL) - \varphi_{io}(z = 0) \quad (II - 25)$$

Il en résulte une surtension apparente, $\tilde{\eta} = \tilde{E} - E_{i=0}$, qui permet de tracer la courbe de polarisation de l'électrode, $\tilde{\eta} = f(i)$. Cette courbe caractéristique tient compte de l'ensemble des phénomènes locaux se déroulant dans la couche fonctionnelle et la couche collectrice de l'électrode. Cette courbe est utilisée dans le couplage avec des modèles « microscopique » et « macroscopique » (cf. § 2.3).

2.2. Comportement thermoélectrochimique à l'échelle macroscopique du SRU

Le modèle « macroscopique » [22-24] a pour objectif de calculer la réponse globale de l'électrolyseur. Il est divisé en un module électrochimique (transferts de masse et tension de la cellule) et un module thermique (échanges de chaleur). La partie électrochimique a été programmée en utilisant le logiciel Matlab®. Celle-ci permet d'obtenir les densités locales de courant, les fractions molaires aux électrodes et les sources de chaleur associées au processus électrochimique. La partie thermique a été implantée dans le code de calcul Cast3M basé sur

la méthode des éléments finis. Ce module permet le calcul des flux thermiques, du champ de température dans les phases solides et gaz du SRU.

2.2.1. Hypothèses géométriques

Une approche en 2 dimensions a été adoptée. Elle permet de modéliser des SRUs à géométrie planaire avec un écoulement des fluides en co-courant ou contre-courant (cf. Fig. I-4). A titre d'illustration, la Fig. 11 représente la géométrie modélisée représentative du SRU classique présentée en Fig. I-11 (SRU de l'étude). Pour rappel, l'air et le mélange H_2O, H_2, N_2 s'écoulent en contre-flux et sont distribuées sur la surface des électrodes par l'intermédiaire d'un réseau de canaux triangulaires usinés dans l'interconnecteur. La surface modélisée est contenue dans le plan (x, y) , perpendiculaire à la direction z (cf. système de coordonnées de la Fig. 11). Elle correspond à une tranche élémentaire prise au milieu du SRU décrivant un seul canal. Par conséquent, cette approche néglige les effets de bord selon la direction z .

Dans le modèle « macroscopique », les réactions électrochimiques sont localisées aux interfaces cathode/électrolyte et électrolyte/anode (les couches fonctionnelles des électrodes ne sont pas représentées) [23]. Par conséquent, les fractions molaires et les pressions partielles au voisinage des lignes de points triples sont assimilées à celles prises aux interfaces cathode/électrolyte et électrolyte/anode.

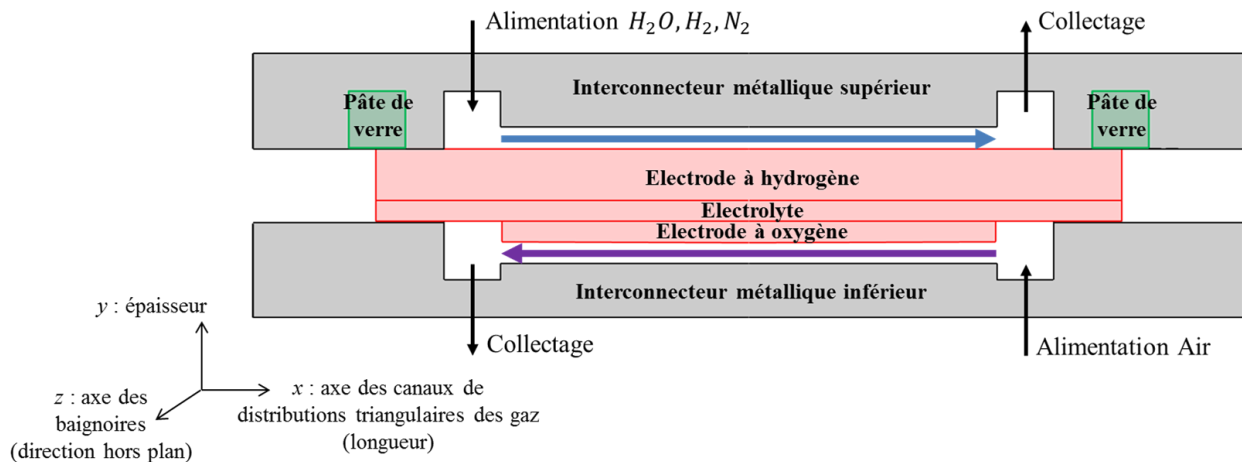


Figure II-11 : Schéma de la géométrie modélisée dans le plan de coupe xy sur toute la longueur du SRU. L'alimentation des gaz est en contre-courant. Le système d'axe est indiqué. Seule la moitié supérieure (resp. inférieure) de l'interconnecteur inférieur (resp. supérieur) est affichée.

2.2.2. Phénomènes de transfert de masse modélisés

Transport de masse dans le canal anodique et cathodique : le long des canaux triangulaires, la chute de pression est supposée négligeable [23]. Par conséquent la pression totale des gaz est considérée constante et égale à la pression atmosphérique (soit $P_T = 1 \text{ atm}$). L'évolution des fractions molaires des gaz le long des canaux triangulaires de distributions (selon la direction x) est déduite d'une simple équation locale de conservation de la matière :

$$\frac{dn_i}{dx} = \gamma_i \times l \times N_i \quad (\text{II} - 26)$$

Où n_i est le débit molaire (mol.s^{-1}) dans le canal (suivant la direction x), N_i le flux molaire ($\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) à entrant ou sortant de l'électrode (suivant la direction y), l la largeur du canal et γ_i un coefficient égale à -1 pour les réactifs et +1 pour les produits.

Transport de masse au travers des électrodes poreuses : pour chaque tranche de cellule comprise entre x et $x + dx$, le transport de matière au travers des électrodes est supposé unidirectionnel depuis le canal vers l'interface avec l'électrolyte (suivant y). Le transport des espèces gazeuses est décrit au travers du « Dusty Gas Model » qui tient compte d'une diffusion de type moléculaire et de Knudsen (cf. eq. 20 du modèle « microscopique »). Il est important de noter que ce transfert ne s'applique ici qu'aux couches collectrices ou de diffusion de l'électrode, et non à la couche fonctionnelle non représentée. Les coefficients de diffusions sont donc dépendant des propriétés microstructurales de ces couches (i.e. porosité ouverte, tortuosité et rayon moyen des pores des couches collectrices).

L'utilisation du « DGM » permet de calculer les fractions molaires des espèces gazeuses au travers des électrodes en utilisant comme conditions aux limites d'une part les pressions partielles dans le canal et d'autre part la loi de Faraday qui lie le courant i aux flux molaires N_i :

$$\text{Loi de Faraday} \quad \begin{cases} \text{côté anodique :} & N_{O_2}(x) = \frac{i(x)}{4 \times F} \\ \text{côté cathodique :} & N_{H_2O}(x) = -N_{H_2}(x) = \frac{i(x)}{2 \times F} \end{cases} \quad (\text{II} - 27)$$

2.2.3. Transfert de charge : aspects électrochimiques

Du fait des interconnecteurs métalliques supposés équipotentiels, il est admis que la tension U_{cell} aux bornes de l'électrolyseur est constante tout au long de la cellule. En chaque tranche élémentaire comprise en x et $x + dx$, cette tension est décomposée en utilisant l'équation générale de Bulter-Volmer :

$$U_{cell} - U_{i=0} = \eta_{conc}^{anode} + \eta_{act}^{anode} + \eta_{conc}^{cathode} + \eta_{act}^{cathode} + R_{ohm} \times |i| \quad (\text{II} - 28)$$

Où $U_{i=0}$ est la tension en circuit ouvert (ou tension d'équilibre). Celle-ci est donnée par l'équation de Nernst :

$$U_{i=0} = U^0(T) + \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln \left(\frac{y_{H_2}^{int-i=0} \times (y_{O_2}^{int-i=0})^{0.5}}{y_{H_2O}^{int-i=0}} \right) \quad (\text{II} - 29)$$

Avec $y_j^{int,i}$ les fractions molaires à l'équilibre ($i = 0$) de l'espèce j pris à l'interface électrode / électrolyte.

En fonctionnement, la production d'hydrogène est limitée par des processus irréversibles qui augmentent la demande électrique, c'est-à-dire la tension aux bornes de l'électrolyseur, U_{cell} . Ces « surtensions », qui correspondent au second membre de l'équation 28, traduisent toutes une élévation de la tension de cellule en fonctionnement. Elles sont classiquement décomposées en surtension dite d' « activation », η_{act} , de « concentration », η_{conc} , et pertes purement ohmiques, $R_{ohm} \times |i|$:

- la surtension dite d'activation η_{act} englobe tous le processus réactionnel se déroulant dans la couche active des électrodes (réactions élémentaires, transport des ions oxygènes dans la phase ionique, etc...). À l'échelle « macroscopique », une approche « phénoménologique » est adoptée pour calculer ces surtensions d'activation. On suppose que la cinétique du processus électrochimique global suit un comportement qui peut être décrit par une équation de type « Butler-Volmer ». On utilise donc ici l'expression d'un simple transfert de charge pour exprimer les surtensions d'activation effective de chaque électrode. En considérant deux électrons échangés dans les demi-réactions électrochimiques, on obtient alors :

$$\eta_{act}^{anode} = \frac{R \times T}{F} \times \sinh^{-1} \left(\frac{|i|}{2 \times i_o^{anode}(T)} \right) \quad \text{et} \quad \eta_{act}^{cathode} = \frac{R \times T}{F} \times \sinh^{-1} \left(\frac{|i|}{2 \times i_o^{cathode}(T)} \right) \quad (\text{II} - 30)$$

Dans ces conditions, le courant d'échange « apparent » de l'électrode i_o doit tenir compte de l'ensemble du processus électrochimique dans la couche active. Il est déterminé en utilisant le modèle « microscopique » (cf. § 2.3). Par ailleurs, on note que le courant d'échange apparent est thermiquement activé et dépend donc de la température locale T pris le long de la cellule à l'interface électrode / électrolyte suivant une loi d'Arrhenius.

- Les surtensions de concentration η_{conc} sont induites par la différence de fractions molaires des espèces électro-actives au voisinage des sites réactionnels. Ces surtensions traduisent donc une limitation liée à un appauvrissement ou à un enrichissement des espèces aux interfaces électrochimiques. Ce phénomène est conjointement provoqué par la consommation/production des espèces le long de la cellule et par le transfert de masse au travers des électrodes poreuses :

$$\eta_{conc}^{anode} = \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln \left(\frac{y_{O_2}^{int \ i=0}}{y_{O_2}^{int \ i \neq 0}} \right) \quad \text{et} \quad \eta_{conc}^{cathode} = \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln \left(\frac{y_{H_2}^{int \ i=0} \times y_{H_2 0}^{int \ i \neq 0}}{y_{H_2}^{int \ i \neq 0} \times y_{H_2 0}^{int \ i=0}} \right) \quad (\text{II} - 31)$$

Où y^{int} est la fraction molaire de l'espèce i prise à l'interface électrode / électrolyte en circuit ouvert ($i = 0$) ou sous courant ($i \neq 0$).

- Les pertes ohmiques sont dues à la résistance ionique de l'électrolyte R_e , les résistances électroniques des électrodes R_{O_2} et R_{H_2} et les résistances de contact entre les électrodes et les interconnecteurs R_c (soit : $R_{ohm} = R_{O_2} + R_{H_2} + R_e + R_c$).

2.2.4. Modélisation thermique

La modélisation thermique [23] a pour but de déterminer les flux thermiques et le champ de température dans les parties solides du SRU et dans les gaz. Pour être représentatives d'un SRU placé au milieu d'un empilement, les surfaces hautes et basses reliant les SRUs entre eux sont considérées comme adiabatiques (cf. Fig. 12). Cette hypothèse n'est rigoureusement vraie qu'au centre de l'empilement où le flux de chaleur perpendiculaire aux cellules peut être négligé. Il est également supposé que la température d'entrée des gaz est régulée à une température fixe et que l'enceinte entourant l'électrolyseur est thermalisée (cf. Fig.12).

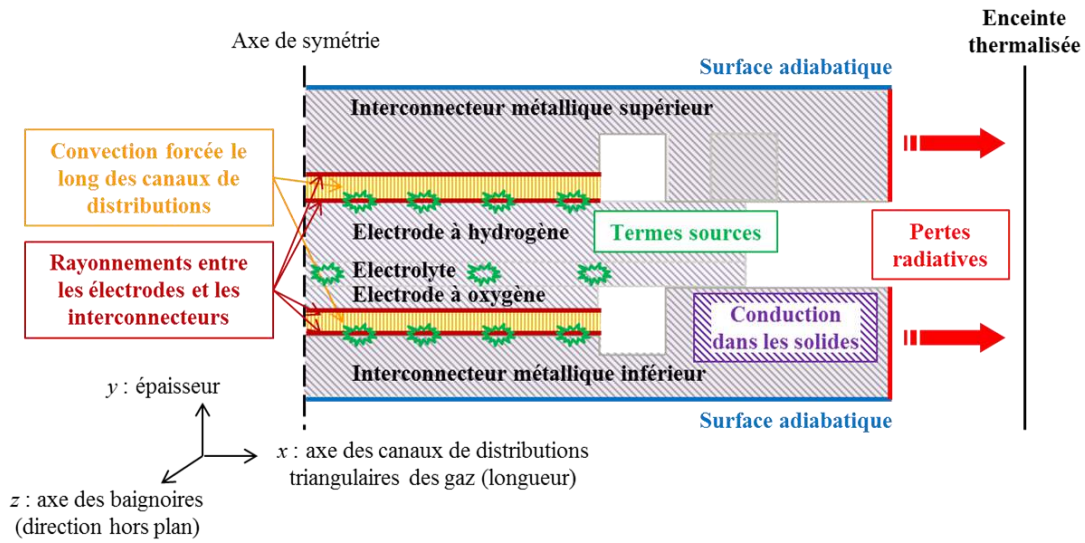


Figure II-12 : Conditions aux limites et échanges de chaleurs modélisés dans le SRU.

Comme illustré en Fig. 12, le modèle tient compte (i) de la conduction de la chaleur dans les phases solides du SRU, (ii) des échanges thermiques par convection forcée dans les canaux de distribution des gaz, (iii) de la génération de chaleur par les réactions électrochimiques, (iv) et enfin des échanges radiatifs. Pour un élément de volume dV en contact avec un élément de surface gaz dS , le bilan thermique s'exprime par la relation suivante :

$$\underbrace{\lambda \times \{div(grad(T))\}}_{\text{conduction}} \times dV + \underbrace{d\dot{Q}}_{\text{termes sources}} = \underbrace{h_{gas} \times dS \times \{T_s - T_{gaz}\}}_{\text{convection}} + \underbrace{d\dot{\phi}_{rad}}_{\text{rayonnement}} \quad (\text{II} - 32)$$

Cette équation signifie que les termes de conduction et production (ou consommation) de chaleur dans le solide sont égaux aux échanges de chaleur par convection et rayonnement :

Echanges de chaleur par conduction : le premier terme de l'équation précédente désigne les transferts thermiques par conduction dans les parties solides du SRU. Le coefficient λ représente la conductivité thermique des matériaux solides (i.e. électrodes, électrolyte et interconnecteurs). Notons que la part de la convection dans les électrodes poreuses étant négligeable, seule la conduction est considérée dans ces matériaux [25].

Termes sources : les réactions électrochimiques engendrent les termes sources de l'équation 32. La chaleur dissipée ou absorbée par le processus électrochimique correspond à l'enthalpie de la réaction ΔH_r diminuée du travail électrique fourni ou reçu $U_{cell} \times |i|$:

$$d\dot{Q} = \left(\begin{array}{cc} \frac{i(x)}{2 \times F} \times \Delta H_r & + \quad i(x) \times U_{cell} \\ > 0 & < 0 \end{array} \right) \times dS \quad (\text{II} - 33)$$

Où ΔH_r est la variation d'enthalpie de la réaction de dissociation de la molécule d'eau.

Echanges de chaleur par convection : le troisième terme de l'équation 32, traduit les échanges de chaleur par convection entre les gaz contenus dans les canaux de distribution du SRU et la phase solide. Les termes T_{gaz} et T_s désignent respectivement les températures du fluide et du solide. L'élément dS représente la surface d'échange entre les deux phases pour la tranche de canal comprise en y et $y + dy$. Le paramètre h désigne les coefficients d'échanges convectifs calculés à l'anode et la cathode à partir d'un nombre de Nusselt asymptotique [23, 26, 27].

Echanges de chaleur par rayonnement : le dernier terme de l'équation bilan 32, $d\dot{\phi}_{rad}$, désigne les échanges de chaleur par rayonnement. Ils sont constitués par deux types de contributions [23]. La première correspond aux échanges de chaleur entre la surface libre de chaque électrode et la surface libre en vis-à-vis de la plaque d'interconnexion (cf. Fig. 12). La seconde contribution correspond à un flux de chaleur lié aux pertes radiatives. Ce flux s'écoule des surfaces externes du SRU vers l'enveloppe thermalisée entourant l'empilement (cf. Fig. 12).

2.2.5. Couplage des modélisations électrochimique et thermique

Le couplage des deux modules électrochimique et thermique est effectué de telle sorte que les échanges suivants soient traités:

- Le champ de température issue des simulations thermique est utilisée (i) pour déterminer le courant d'échange et (ii) les surtensions en chaque tranche de cellule comprise x et $x + dx$ (cf. § 2.2.3). Il intervient également dans le calcul des coefficients de diffusion des gaz et de la conductivité électriques des matériaux.
- Les sources de chaleur électrochimique servent à calculer le champ de température.
- La modification de la composition des gaz le long des canaux du SRU est prise en compte dans le calcul des propriétés thermiques des fluides.

2.3. Lien entre modèles « microscopique » et « macroscopique »

Dans l'approche utilisée, les modèles « microscopique » et « macroscopique » sont couplés pour simuler la réponse tant locale que globale de l'électrolyseur. Pour ce faire, la température calculée le long de l'électrolyseur par le modèle à l'échelle du SRU est utilisée dans le modèle développé à l'échelle de d'électrode [22].

Pour chaque température le long de l'électrolyseur, la courbe de polarisation de l'électrode $\tilde{\eta} = f(i)$ est calculée avec le modèle microscopique. Cette courbe est utilisée pour déterminer le courant d'échange « apparent » de l'électrode, $i_o(T)$. Dans cet objectif, la courbe de polarisation de l'électrode est ajustée par l'expression des surtensions d'activation du modèle « macroscopique ». Il est important de noter que cette ajustement est effectué sur une gamme de courant où la diffusion et la surtension associée restent négligeables (i.e. $i < 0.6 \text{ A.cm}^{-2}$). Le courant d'échange ainsi déterminé en fonction de la température, $i_o(T)$, est utilisée dans le modèle globale.

3. Présentation du modèle thermomécanique à l'échelle du SRU

L'évaluation des risques d'endommagement de la structure du SRU, que ce soit en fonctionnement stationnaire ou lors des cycles de marche-arrêt du système (i.e. les cycles thermiques), est un des objectifs de cette étude. Cependant, les modèles déjà existant au laboratoire [22, 28-30] ne représentaient que la cellule seule. Il a donc été proposé de développer un modèle thermomécanique à l'échelle du SRU capable de rendre compte des interactions mécaniques entre la cellule et le reste des composants du SRU.

Le modèle thermomécanique a été couplé avec les autres modules du modèle complet (Fig. 1). Les champs de température simulés par le modèle thermoélectrochimique sont utilisés comme chargement thermiques pour le calcul mécanique. Par ailleurs, les coefficients élastiques de la couche fonctionnelle cathodique obtenus par homogénéisation de la microstructure sont employés dans le modèle thermomécanique.

Le modèle numérique développé permet le calcul des contraintes au sein des différents matériaux constitutifs du SRU. L'ensemble des étapes du cycle de vie de l'EVHT ont été prises en compte (i.e. fonctionnement stationnaire, effet des gradients de température et cycles thermomécaniques liés aux marche/arrêt). Par ailleurs, en parallèle à cet outil numérique complet, une description analytique simplifiée a également été proposée. L'approche analytique permet (i) de fournir des éléments de vérification du modèle numérique et (ii) d'améliorer la compréhension des résultats calculés. Notons que ce modèle analytique provient d'une généralisation à n « couches » du modèle proposé par J. Laurencin et al. [30]. Enfin, l'analyse de l'endommagement repose sur un module déjà existant au laboratoire.

Le modèle thermomécanique complet du SRU et sa mise en œuvre numérique sont détaillés dans les trois premiers paragraphes de ce chapitre (cf. § 3.1 à 3.3). L'approche

analytique est ensuite présentée (cf. § 3.4) tandis le dernier paragraphe de ce chapitre est dédié à une brève synthèse des outils d'analyse de l'endommagement (cf. § 3.5).

3.1. Simplification des matériaux et de la géométrie du SRU

Une approche en 2 dimensions telle que représentée en Fig. 13 a été adoptée dans le modèle thermomécanique du SRU. Les différentes couches de la cellule, électrodes et électrolyte, sont prises en compte. On note que la fine couche fonctionnelle du cermet (cf. Fig. 13), généralement omise dans les modèles de la littérature [31-40], est distinctement décrite. Cette couche, lieu de production de l'hydrogène, est en effet susceptible de s'endommager notamment lors des cycles thermiques de marche/arrêt du système. En effet, on rappelle ici que les coefficients de dilatation thermique du cermet augmentent au cours des cycles thermiques. Côté cathodique, la couche fonctionnelle et la couche collectrice, de dimensions du même ordre de grandeur, sont assimilées à une unique couche dont les propriétés sont calquées sur la couche collectrice épaisse en LSM.

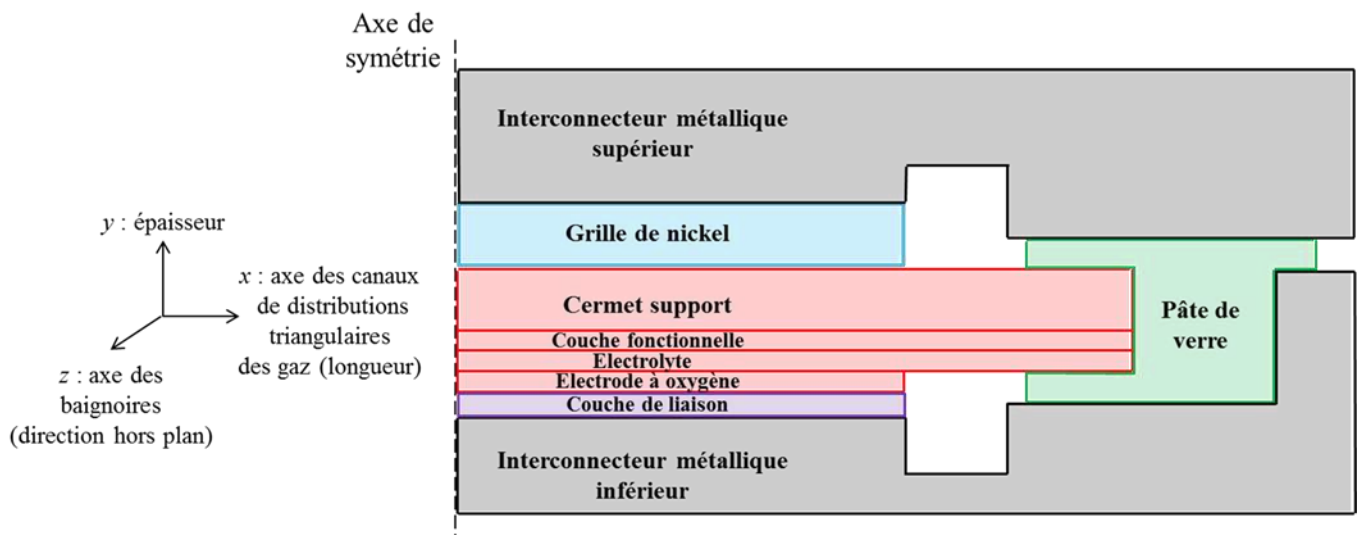


Figure II-13 : Schéma de la géométrie modélisée dans le plan de coupe xy sur toute la longueur du SRU. Le système de coordonnées est également représenté.

Outre la cellule, la géométrie des autres composants du SRU illustrée en Fig. 13 est basée sur le design développé au laboratoire (cf. Fig. I-11). Néanmoins, une simplification par rapport à ce design de référence est effectuée. Les composants du SRU n'ayant aucun rôle sur le comportement thermomécanique de la structure sont négligés. Par ailleurs, la géométrie et les matériaux du SRU sont simplifiés. Les hypothèses simplificatrices sont résumées ci-après :

- La géométrie triangulaire des canaux de distributions des gaz (cf. Fig. I-10b) n'est pas représentée (l'interface est considérée plane). En effet, la dimension locale de ces canaux (0.5 mm) peut être négligée devant l'épaisseur des plaques d'interconnexion (5 mm).

- Les matériaux assurant le contact électrique et mécanique entre la cellule et les interconnecteurs sont modélisés par une unique couche homogène d'épaisseur et de rigidité équivalente. Coté électrode à hydrogène, les deux grilles de nickel, d'épaisseur et de densité de mailles différentes, sont réunies en un seul matériau d'épaisseur équivalente dont les propriétés sont calquées sur celles de la grille épaisse. Coté électrode à oxygène, le contact mécanique assuré par les plots de LSM est modélisé par une couche continue et homogène de propriétés équivalentes. Les couches de protection ne sont pas représentées.
- A l'extrémité du SRU, les feuilles de mica, n'étant pas mécaniquement liées au reste du SRU, ne sont pas prises en compte. La solution de confinement des gaz composée du MACOR[®] et de la pâte de verre n'est décrite que par cette dernière. La zone occupée par le MACOR[®] est simplement substituée par de la pâte de verre. Notons que ces deux matériaux ont des propriétés thermoélastiques similaires à température ambiante.

3.2. Phénomènes pris en compte pour le calcul des contraintes

Les phénomènes physiques affectant l'état de contrainte dans la cellule peuvent se distinguer en deux catégories. Ceux qui sont intrinsèques à la cellule et à son fonctionnement sous courant à hautes températures et ceux imputables aux interactions mécaniques entre la cellule et son environnement, c'est-à-dire le reste du SRU. Les phénomènes décrits ci-après ont été intégrés dans le modèle thermomécanique.

3.2.1. Phénomènes intrinsèques à la cellule

Contraintes résiduelles liées à la mise en forme : nous considérons les contraintes induites par l'élaboration de la cellule. Celles-ci dérivent du processus de fabrication des cellules décrit dans le chapitre I-2.1.2. Il est généralement admis que la cellule est libre de contrainte à sa température de frittage [41]. Le refroidissement de la cellule à la température ambiante, ou à la température de fonctionnement de l'électrolyseur, induit des contraintes dites de mise en forme ou résiduelles, associées à une courbure de la cellule. Celles-ci proviennent des incompatibilités de dilatations thermiques entre les différents composants de la cellule. Dans le modèle, les contraintes de mises en forme sont calculées via un simple refroidissement depuis la température de co-frittage de la cellule. L'étape de mise en forme étant effectuée sous air, le calcul est effectué en considérant le cermet dans son état oxydé NiO-YSZ.

Réduction du cermet : avant mise en fonctionnement de l'EVHT, le cermet est préalablement réduit en température sous atmosphère réductrice. Contrairement à l'étape de ré-oxydation, cette étape n'induit aucune déformation permanente de l'électrode à hydrogène en raison du squelette de YSZ qui reste intact [42, 43]. Par conséquent, l'évolution des contraintes de la cellule est uniquement due au passage des propriétés mécaniques de l'état oxydé du cermet à celles de son état réduit. Cette modification des propriétés élastiques du

cermet peut s'expliquer d'une part par le changement de composition chimique, et d'autre part par l'augmentation de la porosité de l'électrode. Cet effet est attendu puisque la masse volumique du nickel est supérieure à celle de l'oxyde de nickel ($\rho_{Ni} = 8.9 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{NiO} = 6.67 \text{ g.cm}^{-3}$). Radovic et Lara-Curzio [44, 45] ainsi que Selcuk et Atkinson [46] ont montré que l'évolution du module de Young du cermet Ni-8YSZ est principalement gouvernée par l'augmentation de la porosité du matériau pendant sa réduction. Dans le modèle, l'effet de la réduction du cermet est pris en compte avec une évolution des propriétés élastiques du cermet de son état oxydé NiO-YSZ à réduit Ni-YSZ.

Evolution des contraintes en fonctionnements : la cellule est soumise à deux phénomènes en fonctionnement. Le premier est le gradient de température induit par les réactions électrochimiques [23]. Cette hétérogénéité des températures provoque des déformations thermiques hétérogènes dans la cellule qui impactent par conséquent son état de contrainte. Notons que les gradients thermiques n'apparaissent que pour une tension de fonctionnement autre que celle du thermoneutre, auquel cas le champ de température est homogène [23]. Le chargement thermique est directement importé du modèle thermoélectrochimique. Le deuxième phénomène est associé au comportement viscoplastique de l'électrode à hydrogène [47]. En effet, il a été montré que le cermet dans son état réduit est susceptible de fluer pour une température supérieure à 700°C. Au sein de l'EVHT en fonctionnement, la déformation viscoplastique du cermet va s'accompagner d'une relaxation des contraintes internes. Ce comportement peut potentiellement modifier fortement l'état de chargement de la cellule. Il a été à ce titre introduit dans le module thermomécanique.

Evolution du cermet en cyclage thermique : le cyclage thermique induit des phénomènes irréversibles dans le cermet encore mal connu à ce jour (cf. § I-2.2). Mori et al. [48] ont mis expérimentalement en évidence une augmentation significative du coefficient de dilatation thermique du cermet Ni-8YSZ au cours des cycles thermiques. Il est évident que ce phénomène va impacter l'état de contraintes dans la cellule à chaque cycle. Il est donc apparu important d'en tenir compte dans le modèle thermomécanique. Par souci de simplification, cette évolution a été simulée en une seule étape à la fin du cycle (i.e. une fois revenue à haute température).

3.2.2. Phénomènes liés à l'interaction de la cellule avec le reste du SRU

Les interactions mécaniques entre la cellule et le reste du SRU sont regroupées selon deux cas de figure : pendant le montage de la cellule dans le SRU suivi de la première montée en température, et en deuxième temps, pendant le fonctionnement de l'électrolyseur et lors des cycles thermiques. Cette distinction s'explique par des conditions spécifiques aux deux séquences (cf. § I-2.1.4).

Montage de la cellule dans le SRU et première montée en température : la montée en température initiale ayant été réalisée avec un joint d'étanchéité non rigide et sans pression d'assemblage (cf. § I-2.1.4), nous faisons l'hypothèse dans le modèle que la cellule est simplement maintenue plane mais peut se dilater librement. Cela revient à considérer des conditions de contact sans frottement entre la cellule et les couches de contact. Cette hypothèse est d'autant plus pertinente que la couche de contact en LSM côté anode ne s'est pas encore liée à la cellule (par un phénomène de frittage partiel thermiquement activé).

Interactions entre la cellule et les interconnecteurs métalliques en fonctionnement et au cours des cycles thermiques : après la première montée en température, la pression d'assemblage est appliquée et prise en compte dans le modèle. Une fois ce chargement appliquée en température, une interaction mécanique entre la cellule et les autres composants du SRU est à considérer. La prise en compte de ces interactions dans le modèle est détaillée ci-après.

La prise en compte des plaques épaisses d'interconnexion peut fortement modifier l'état de contrainte de la cellule en fonctionnement et au cours des cycles thermiques. En effet, si la cellule est directement reliée aux plaques d'interconnexion, les déformations imposées au système, suite à une variation de température, ne sont plus le fait du cermet mais des interconnecteurs métalliques¹. Néanmoins, dans la structure réelle du SRU, la cellule n'est pas en contact direct avec les plaques d'interconnexion. La transmission des déformations des interconnecteurs à la cellule passe par l'intermédiaire des couches de contact et de la pâte de verre décrites dans le modèle :

- Côté cathode, le nickel, métal pur, commence à fluer pour une température supérieure à 3 dixièmes [49] de sa température de fusion égale à 1453°C [50]. La grille de nickel est donc considérée, dans le modèle, viscoplastique à partir de ce niveau de température (i.e. $T_{fluage\ Ni} = 435.9^\circ\text{C}$) et purement élastique en dessous. Par ailleurs plusieurs observations ont mise en évidence une forte diffusion entre l'interconnecteur métallique, la couche de protection et la grille de nickel [51, 52]. En outre, il est généralement observé un soudage partiel de la grille de nickel avec le cermet. En conséquence, les interfaces de la grille de nickel avec l'interconnecteur d'une part et la cellule d'autre part ont été considérées continues c'est-à-dire parfaitement liées dans le modèle.

- Côté anode, la couche de contact en LSM, de même nature que l'électrode, fritte partiellement à température de fonctionnement. Ce frittage crée un lien mécanique continu de l'électrode à l'interconnecteur. La jonction est donc considérée là encore continue aux interfaces avec l'anode et l'interconnecteur. La Fig. 14 montre les interfaces entre la couche de liaison, la couche de protection et l'interconnecteur sur un échantillon prélevé après un essai de 4400 heures [51].

¹ Les interconnecteurs métalliques possèdent un produit module de Young \times épaisseur très supérieur à celui des autres matériaux du SRU. Cela implique que la déformation du SRU suite à une variation de température est pilotée par les plaques d'interconnexion (cf. Annexe 5 eq. A5-28).

- A l'extrémité de la cellule, la pâte de verre présente également un comportement viscoplastique, à partir de sa température de transition visqueuse $T_{g\text{ PAT}}$, comme vu précédemment. Dans le modèle, un comportement purement élastique lui est attribué pour des températures inférieures à $T_{g\text{ PAT}}$ et comportement viscoplastique au-dessus (dans lequel la relaxation des contraintes est totale). La pâte de verre est considérée liée dans ses déplacements avec la cellule et les interconnecteurs.

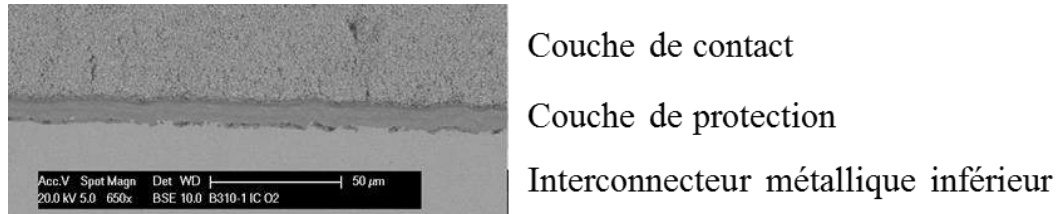


Figure II-14 : Vue MEB de la couche de contact et de protection du compartiment anodique, en contact avec l'interconnecteur métallique inférieur. Observation réalisée après un essai de 4400 heures [51].

Notons que les mécanismes décrits précédemment (frittage partiel de la couche de liaison en LSM, soudage partiel de la grille de nickel et diffusion du nickel), menant à la création de liens mécaniques continus entre la cellule, les couches de contact et les interconnecteurs, sont thermiquement activés et nécessitent un contact satisfaisant entre les différents matériaux. Par ailleurs, on rappelle que la pâte de verre n'est pas rigide en dessous de sa température de transition vitreuse, avant que son traitement thermique ne lui soit appliqué (cf. § I-2.1.4). Cela justifie que ces interactions mécaniques ne soient pas prises en compte lors de la première montée en température réalisée sans pression d'assemblage.

3.2.3. Comportements des matériaux

Domaines de températures associés aux comportements mécaniques des différents matériaux du SRU : le cermet flue pour des températures supérieures à 700°C [47], la pâte de verre au-delà de 614°C [53], et le nickel à partir de 436°C¹. L'ordre de grandeur des temps de relaxation de ces matériaux diffèrent significativement. Environ 500 heures sont nécessaires pour relaxer la moitié des contraintes de mise en forme de la cellule seule [47]. En comparaison le nickel pur flue à des vitesses de plusieurs décades supérieures [47]. Enfin, la pâte de verre visqueuse se déforme sans opposer de résistance une fois dépassé sa température de transition (ce que nous assimilons à du fluage instantané dans le modèle).

Dans le modèle, il a été considéré que le cermet peut fluer lors du fonctionnement stationnaire pour des températures supérieures ou égales à 700°C. Par contre, le fluage du cermet au cours des montées et descentes en température n'est pas pris en compte. En effet, les rampes en température sont suffisamment rapide (fixées à 1°C/min) pour négliger toute

¹ Le nickel, métal pur, commence à fluer pour une température supérieure à 3 dixièmes [49] de sa température de fusion égale à 1453 °C [50].

déformation viscoplastique du cermet en cyclage. Inversement, la viscoplasticité de la grille de nickel et de la pâte de verre a été pris en compte en stationnaire comme en cyclage thermique.

Lois de comportements mécaniques : le comportement élastique des matériaux suit la loi élastique de Hooke. Les matériaux sont considérés isotropes. Par conséquent, la réponse mécanique élastique de chaque matériau i est entièrement caractérisée par le module d'Young E_i et le coefficient de Poisson ν_i (La rigidité de la grille de nickel et de la couche de liaison est obtenue par une simple loi des mélanges [40]):

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon}_i^{el} &= -\frac{\nu_i}{E_i} * trace(\overline{\sigma}_i) \overline{I}_3 + \frac{1 + \nu_i}{E_i} \overline{\sigma}_i \\ \overline{\sigma}_i &= \left(\frac{E_i}{1 + \nu_i} \right) \overline{\varepsilon}_i^{el} + \frac{\nu * E_i}{(1 + \nu_i) * (1 - 2 * \nu_i)} * trace(\overline{\varepsilon}_i^{el}) \overline{I}_3 \end{aligned} \quad (II - 34)$$

Où $\overline{\varepsilon}_i^{el}$ est la matrice des déformations élastiques et $\overline{\sigma}_i$ celle des contraintes du matériau i . Le terme \overline{I}_3 désigne la matrice identité.

La déformation thermique ε_i^{th} du matériau i est proportionnelle à l'écart entre la température courante T et la température correspondante à un état de déformation thermique nulle T_0 ($T_0 = T_{mise\ en\ forme}$ pour la cellule) :

$$\varepsilon_i^{th} = \alpha_i \times (T - T_0) \quad (II - 35)$$

L'électrolyseur est censé fonctionner sur de longues périodes de temps. Le fluage primaire transitoire des composants du SRU a donc été considéré comme négligeable pour les temps longs [47]. Seul le fluage secondaire, qui est caractérisé par une vitesse de déformation plastique constante, a été pris en compte dans le modèle (cf. Fig. 15). La loi de fluage secondaire utilisé est celle de Norton (cf. eq. 36). La loi de fluage est considéré symétrique en compression et en tension [47].

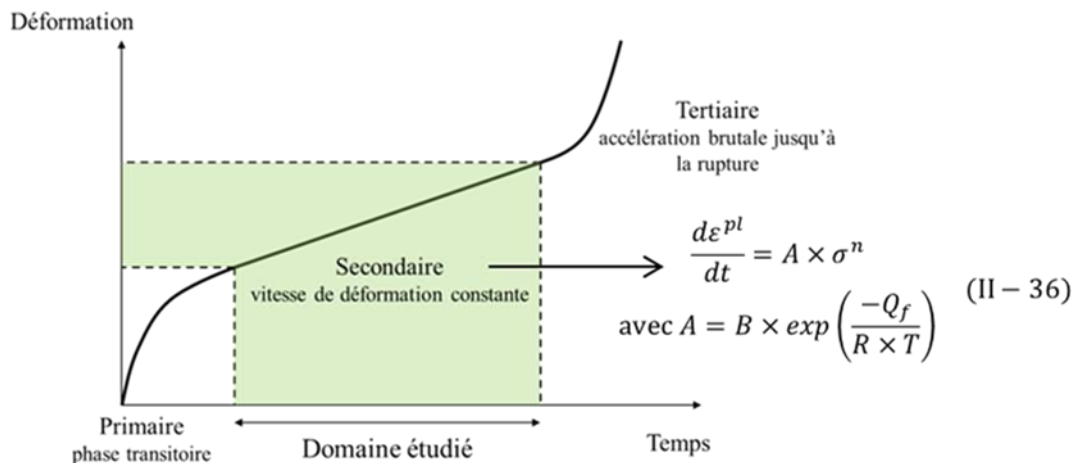


Figure II-15 : Schéma du fluage primaire, secondaire et tertiaire. La loi de fluage de Norton est écrite pour un chargement homogène uniaxiale. Le paramètre A de la loi de fluage suit une loi d'Arrhenius (avec Q_f l'énergie d'activation apparente du fluage, R la constante des gaz parfaits et T la température courante).

3.3. Mise en œuvre numérique pour le calcul des contraintes

Le modèle thermomécanique a été développé avec le logiciel Cast3M, un code de calcul pour l'analyse de structures par la méthode des éléments finis développé par le CEA. Le modèle est bidimensionnel et le plan de coupe étudié est celui illustré en Fig. 13. De même que pour le modèle thermoélectrochimique, un seul SRU est représenté avec des conditions limites représentatives d'un SRU placé au milieu de l'empilement.

3.3.1. Maillage du SRU

Le maillage est affiché en Fig. 16. Il est constitué d'éléments triangles à 6 nœuds et d'éléments quadrangles à 8 nœuds (interpolation quadratique). Le ratio d'élongation maximal des mailles dans la cellule est de 19.5. Une telle élongation reste malgré tout acceptable car la déflexion attendue des composants du SRU et notamment celle de la cellule est quasi-nulle (en l'absence de déflexion, les mailles allongées sur leur longueur sont adaptées au calcul des déformations suivant cette direction). Les gradients thermiques générés par les réactions électrochimiques n'étant pas symétriques [23], le SRU entier doit être représenté et maillé (Fig. 16a). Au total, 98831 nœuds et 37530 mailles composent le maillage. Notons que le niveau de raffinement du maillage n'est pas adapté pour capter l'effet des singularités de structure. En conséquence, les niveaux de contraintes calculés à proximité immédiate de ces zones doivent être considérés avec précaution.

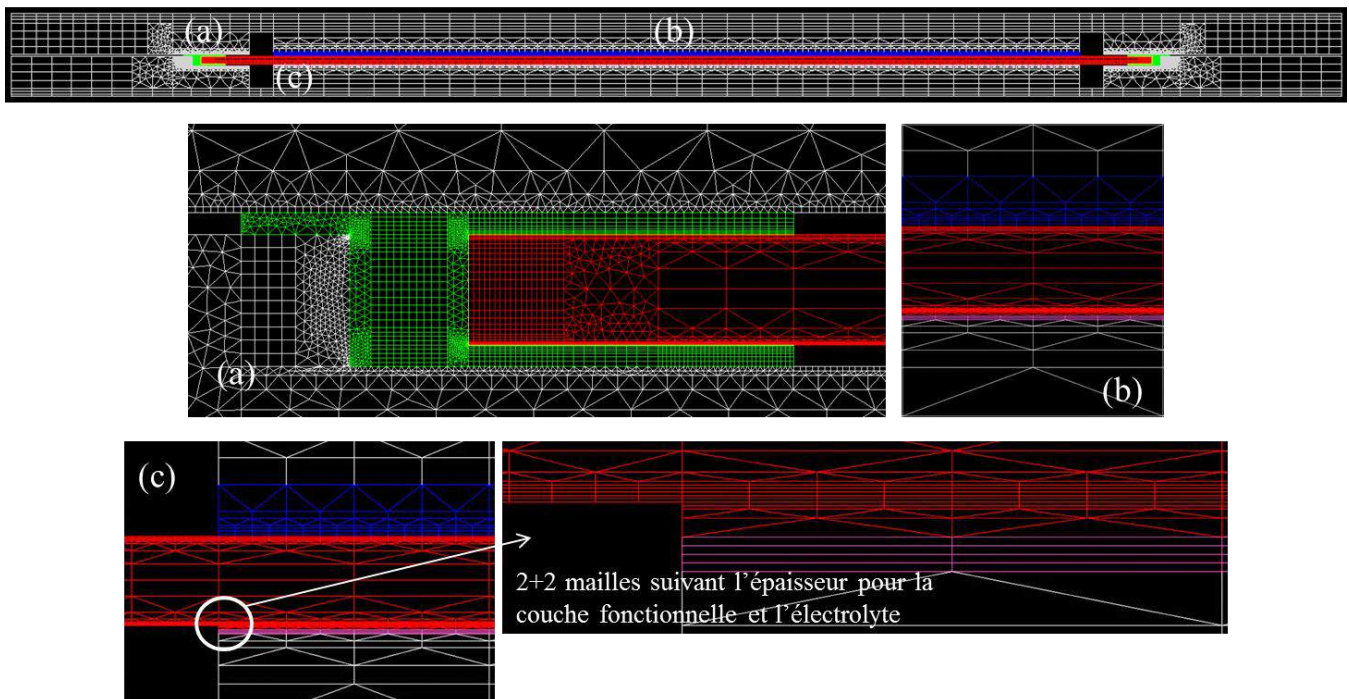


Figure II-16 : Maillage du SRU, (a) centré sur la pâte de verre, (b) pris au centre et (c) à l'extrémité de la surface active des électrodes. Gris : interconnecteurs métallique, vert : pâte de verre, rouge : cellule, bleu : grille de nickel, violet : couche de liaison LSM.

3.3.2. Conditions aux limites et de contact

Déplacements imposés sur les interconnecteurs : le SRU modélisé est localisé au centre d'un empilement, lui-même encadré par des plaques épaisses terminales. En outre, ces dernières rendent homogène la pression d'assemblage transmise aux plaques d'interconnexion. Par conséquent, dans le modèle, une condition de planéité est appliquée sur les bords supérieurs et inférieurs du domaine (cf. Fig. 17). Notons que plusieurs auteurs [32, 40] ont comparé différentes conditions aux limites sur les interconnecteurs sans faire apparaître d'effet notable sur l'état de contrainte calculée.

Condition de symétrie et mouvement d'ensemble : le mouvement d'ensemble du SRU est empêché en bloquant le déplacement U_x et U_y d'un nœud du maillage (point choisi arbitrairement au centre sur la ligne basse du SRU : cf. Fig. 17).

En l'absence de gradient thermique, c'est à dire dans le cas où la tension de fonctionnement est celle du thermoneutre ou en cycles thermiques, une condition de symétrie $U_x = 0$ est appliquée au milieu du SRU (cf. Fig. 17). Dans ce cas, seule la moitié de la structure est simulée.

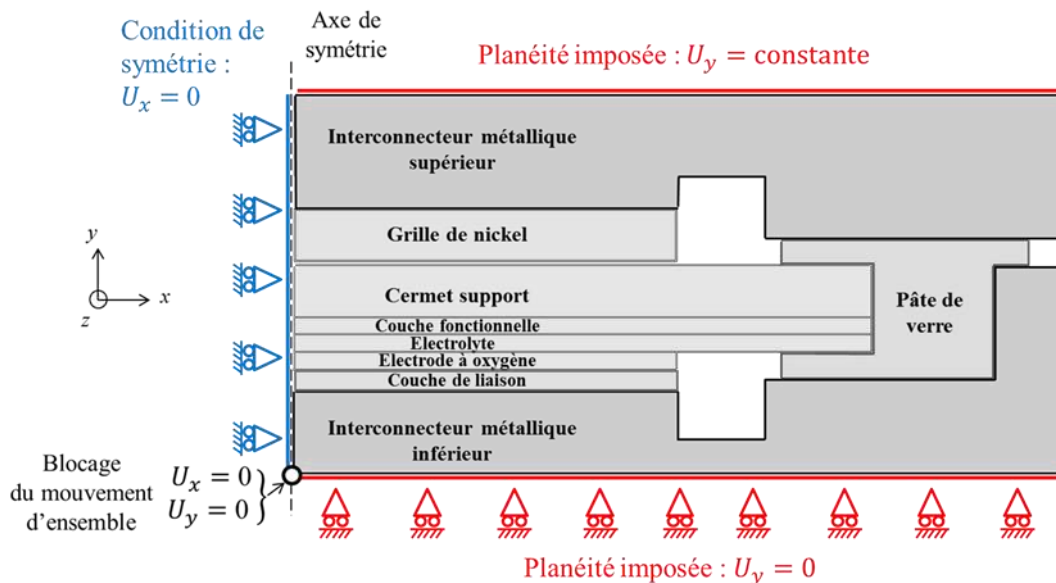


Figure II-17 : Conditions aux limites appliquées sur le modèle thermomécanique du SRU.

Dans le cas où un chargement thermique non symétrique est appliqué la condition de symétrie est supprimée et la géométrie entière est utilisée.

Conditions de contact : les interactions mécaniques entre la cellule et le reste du SRU sont cruciales, car elles conditionnent en partie les risques d'endommagement mécanique. Nakajo et al. [32] ont en effet montré qu'une augmentation des interactions mécaniques entre la cellule et les composants tiers du SRU mène à une évolution significative de la probabilité de rupture, bénéfique ou dommageable selon les propriétés thermomécaniques des composants du SRU. Dans le modèle développé, tous les matériaux du modèle sont liés

nœuds à nœuds (cf. § 3.2.2). Néanmoins, la grille de nickel et la pâte de verre, dans leur domaine de température viscoplastique respectif (cf. § 3.2.3), ne contraignent pas le déplacement de la cellule. Par ailleurs, en raison de la méconnaissance de la rigidité de la couche de liaison en LSM, plusieurs valeurs ont été considérées dans la présente étude. Parmi celles-ci, une rigidité quasi-nulle est envisagée. Dans ce cas particulier, la couche de liaison accommode les déformations entre l'interconnecteur inférieur et la cellule.

3.3.3. Hypothèse liée à la représentation bidimensionnelle

La représentation bidimensionnelle du SRU requiert de formuler une hypothèse pour pouvoir traiter le déplacement hors plan. Notons que le choix de cette hypothèse, ainsi que sa mise en œuvre dans le modèle, sont essentielles pour le calcul du tenseur complet des contraintes σ_{ij} et déformations.

Choix de l'hypothèse hors plan : pour tous les chargements thermiques uniformes, la structure se dilate fortement dans la plan (x, z) du SRU entraînant un état de contrainte proche de l'équibiaxialité, soit $\sigma_{xx} \approx \sigma_{zz}$ et $\sigma_{yy} \rightarrow 0$ (selon le système de coordonnées présenté en Fig. 17).

Pour la structure modélisée du SRU en coupe dans le plan (x, y) , l'hypothèse des déformations planes n'est pas applicable car elle revient à bloquer la dilation thermique hors plan en considérant que la déformation totale ε_{zz} est nulle. Cette hypothèse est particulièrement fautive car elle reviendrait à générer de très fortes contraintes selon la direction hors plan. L'hypothèse des contraintes planes n'est également pas très pertinente car elle suppose que la dimension hors plan du SRU est négligeable vis-à-vis de la longueur (ce qui revient à considérer $\sigma_{zz} = 0$).

L'hypothèse des déformations planes généralisées permet de traiter ce problème via l'ajout de trois degrés de liberté concernant le plan (x, y) : le déplacement hors plan U_z , la rotation R_x d'axe x et la rotation R_y d'axe y . Ces degrés de liberté permettent en effet de tenir compte de la déformation thermique hors plan. Notons qu'une unique valeur est calculée pour chaque degré de liberté. Il est ainsi possible de modéliser correctement l'effet d'un chargement thermique uniforme mais également linéaire sur la longueur du SRU (i.e. $T(x) = A \times x + B$, avec A et B des constantes).

Gestion des degrés de liberté liés aux déformations planes généralisées : l'ajout de nouveaux degrés de libertés (U_z , R_x et R_y) requiert la définition de nouvelles conditions aux limites sur ces derniers. Celles-ci sont soit dérivées des conditions aux limites existantes décrites précédemment, soit intrinsèques au nouveau degré de liberté considéré :

- L'hypothèse de planéité des interconnecteurs implique d'imposer nulle la rotation R_x , comme illustré en Fig. 18. Par ailleurs, on note que R_z l'est également, puisque le déplacement U_y est imposé identique sur les faces inférieures et supérieures des interconnecteurs (cf. Fig. 17).

• Dans le cas général, un seul degré de liberté est attribué au plan (x, y) . Cette hypothèse représente le cas où tous les composants du SRU sont liés. Dans le cas particulier où la rigidité de la couche de liaison en LSM est quasi-nulle, le déplacement de la cellule est découplée de celui du reste du SRU dans le domaine de comportement viscoplastique de la pâte de verre et de la grille de nickel (cf. § 3.3.2). Dans ce cas précis, il est donc nécessaire d'attribuer un déplacement U_z spécifique à la cellule, en plus du déplacement U_z du reste du SRU. La gestion du couplage du déplacement U_z entre la cellule et le reste du SRU est décrit ci-après. Pour une température supérieure à $T_{g\text{ PAT}}$ et $T_{fluage\ Ni}$ aucune relation n'est imposée sur les degrés de liberté U_z (i.e. le déplacement de la cellule est découplée de celui du SRU). En dessous de cette température, l'écart entre le déplacement de la cellule $U_z^{cellule}$ et du reste du SRU U_z^{SRU} est conservé :

$$\begin{aligned}
 U_z^{cellule} - U_z^{SRU}(T) &= U_z^{cellule} - U_z^{SRU}(T_c) \\
 \forall T < T_c & \\
 \text{avec } T_c &= \max(T_{g\text{ PAT}}, T_{fluage\ Ni})
 \end{aligned}
 \quad (\text{II} - 37)$$

- Enfin, la rotation R_y est laissée libre.

Prise en compte des gradients de température non linéaire : Le gradient de température déduit du modèle thermoélectrochimique n'est pas linéaire le long du SRU [23]. A ce titre, l'hypothèse des déformations planes généralisées ne s'applique pas parfaitement. Une erreur est donc générée par le modèle 2D. Néanmoins, celle-ci a été estimée sur des cas tests simples en 2D et en 3D (cf. annexe 4-2). Il a été montré que l'erreur maximale ne dépasse pas 15% dans les cas les plus défavorables. Par ailleurs le niveau de contrainte calculé en 2D est surestimé, ce qui est donc conservateur vis-à-vis d'un éventuel endommagement.

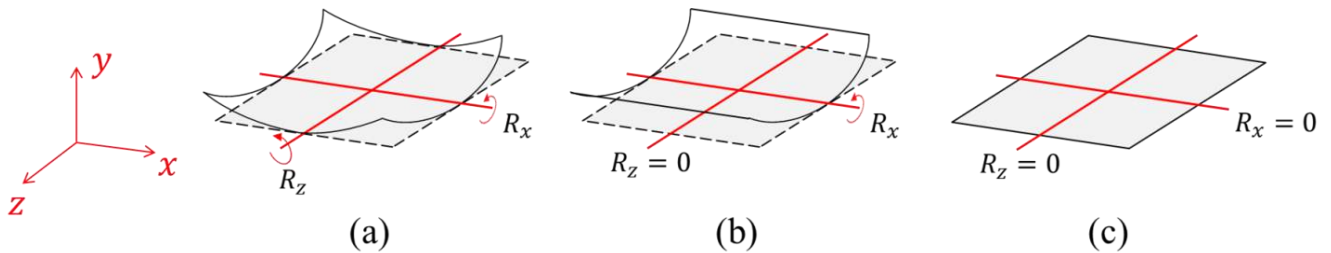


Figure II-18 : Illustration de la gestion des degrés de liberté de rotation R_x et R_z sur la déformation d'un multicouche due à une variation de température. (a) Aucune condition n'est appliquée : le matériau prend la forme d'une assiette. (b) La rotation R_z est imposée nulle : le matériau prend la forme d'une tuile. (c) Les rotations R_x et R_z sont imposées nulles : le matériau reste plan.

3.3.4. Simulation des différentes étapes du cycle de vie de l'EVHT

Le cycle de vie de l'EVHT est modélisé en plusieurs étapes successives, chacune associée à un chargement ou à des conditions spécifiques. Le calcul de chaque étape est effectué en deux parties. Dans un premier temps, un pas de calcul est réalisé sur un pas de temps infiniment court. Ce premier calcul permet d'appliquer le chargement de l'étape considérée. Il est suivi par une série de pas de calcul dont les intervalles de temps sont adaptés aux vitesses de fluage des matériaux. Cette deuxième série de calcul est effectuée sur la durée de l'étape courante et permet de simuler une éventuelle relaxation des contraintes due à l'écoulement viscoplastique des matériaux. Dans le modèle développé, les étapes suivantes sont considérés (cf. Fig. 19) :

Etape 1 : refroidissement depuis la température de mise en forme : dans le modèle développé, cette étape comprend (i) le refroidissement de la cellule de sa température de mise en forme à la température ambiante et (ii) la première montée en température de la cellule dans le SRU. Dans la première sous-étape, le processus d'élaboration de la cellule (cf. § I-2.1.2) étant indépendant de l'assemblage du SRU, aucune interaction mécanique entre la cellule et le reste du SRU n'intervient. Dans la deuxième sous-étape, nous faisons l'hypothèse que la cellule est simplement maintenue plane mais peut se dilater librement, en raison (i) d'un joint d'étanchéité non rigide, (ii) d'une pression d'assemblage nulle et (iii) de l'absence de lien mécaniques continus entre la cellule, les couches de contact et les interconnecteurs (cf. § 3.2.2). Ainsi présentée, cette étape a pour objectif de calculer les contraintes de mises en forme dans la cellule à la température de fonctionnement de l'EVHT. Elle est effectuée sans tenir compte des interactions mécaniques avec le reste du SRU à l'exception de la planéité imposée de la cellule (cf. étape 1 de la Fig. 19).

Etape 2 : Assemblage de la cellule avec le SRU : les conditions spécifiques à l'étape 1 sont supprimées et l'ensemble des interactions mécaniques entre la cellule et le SRU sont prises en compte (cf. § 3.2.2). Le cermet est dans son état oxydé et ne flue donc pas. La pression d'assemblage est appliquée sur le SRU.

Etape 3 : Réduction du cermet : le cermet support ainsi que la couche fonctionnelle sont réduits : leurs propriétés mécaniques passent de celles de l'état oxydé à celles de l'état réduit. Le fluage du cermet n'est pas activé.

Etape 4 : Application des gradients de températures sous courant : le champ de température, importé du modèle thermoélectrochimique, est appliqué au SRU. Le fluage du cermet n'est pas activé de sorte que le champ de contrainte calculé est celui obtenu au démarrage de l'électrolyseur (i.e. lors de sa mise sous courant).

Etape 5 : Fluage du cermet : le SRU est maintenu sur un temps long de fonctionnement (par défaut 1000 heures) avec le même champ de température que celui de l'étape précédente. Le fluage du cermet support et de la couche fonctionnelle est activé.

Etape 6 : Cyclage thermique : cette étape simule les cycles thermomécaniques dus aux séquences de marche/arrêt de l'électrolyseur. En plus des contraintes induites par les

variations de température, deux points particuliers sont pris en compte dans le modèle. Le premier correspond au passage du domaine du comportement élastique à celui viscoplastique (et vice-versa) pour la grille de nickel et la pâte de verre (cf. étape 6 de la Fig. 19). Le second tient compte de l'évolution du coefficient de dilatation thermique du cermet et de la couche fonctionnelle lors des cycles thermiques. Notons qu'aucun gradient thermique transitoire n'est considéré dans cette étape (i.e. la température est homogène dans le SRU) en raison d'une vitesse de montée et descente en température faible (cf. § I-2.2).

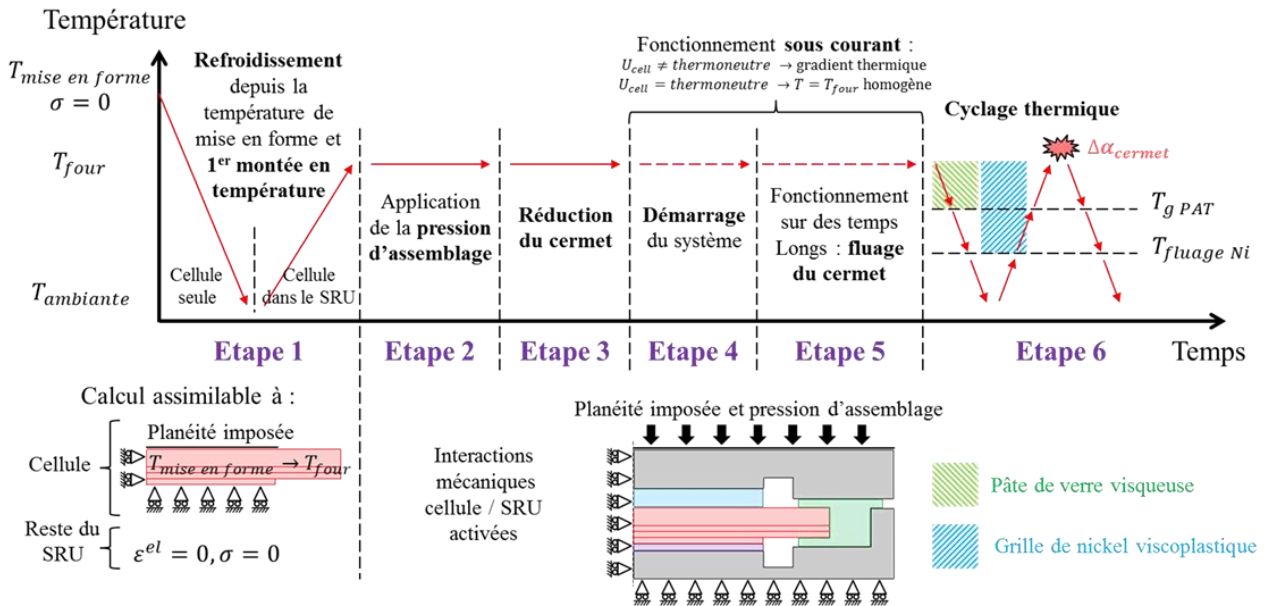


Figure II-19 : Etapes du cycle de vie de l'EVHT intégrées dans le modèle thermomécanique.

3.4. Simplification analytique du modèle numérique

Simplification analytique : dans le cadre de la thèse, il a été proposé de compléter le modèle thermomécanique numérique par une description analytique simplifiée. Cette approche complémentaire permet de vérifier l'exactitude du modèle numérique et d'apporter une compréhension analytique au calcul des contraintes. Le modèle analytique est basé sur celui développé par J. Laurencin et al. à l'échelle de la cellule [30]. Dans le cadre de ce travail, il a été généralisé à n couches afin d'être étendu à la structure du SRU. Il permet de déterminer les déformations thermiques et élastiques au sein de chaque couche du SRU, ainsi que sa courbure, dues à une variation de température. Le détail de la modélisation analytique est disponible en annexe 5. Les simplifications par rapport au modèle numérique sont les suivantes :

- Dans cette représentation analytique, le modèle est unidimensionnel selon l'épaisseur des couches du SRU (i.e. $\sigma_{xx} = \sigma_{xx}(y)$ dans le système de coordonnées de la Fig. 13). Un état de contrainte equi-biaxial est considéré, soit $\sigma_{xx}(y) = \sigma_{zz}(y)$, avec le module de Young de chaque couche i égale à $E^{eff} = E/(1 - \nu)$.

- La pâte de verre, excentrée n'est pas prise en compte dans cette simplification analytique. Par ailleurs, le modèle est purement élastique et ne décrit pas le fluage du cermet. Le chargement thermique est homogène et la pression d'assemblage n'est pas considérée.

- Enfin, les déformations totales longitudinales sont considérés continues (i.e. identiques sur toutes les couches). Dans une structure réelle, cette hypothèse est pertinente tant que les couches intermédiaires n'accommodent pas les déformations des couches voisines, que ce soit à cause d'une rigidité trop faible ou d'un comportement viscoplastique. Appliquée à la structure du SRU, cette hypothèse revient à considérer d'un part un module d'Young de la couche de liaison en LSM d'un ordre de grandeur équivalente à celui des électrodes, et d'autre part, aucune déformation de la grille de nickel par viscoplasticité. Pour contourner cette difficulté, une modification du modèle analytique a été proposée et décrite ci-après.

Apport original au modèle analytique : le modèle analytique existant, basée sur une hypothèse de continuité des déformations totales, n'autorise aucun glissement entre les couches. Par conséquent, cette hypothèse empêche de traiter les cas où les interactions mécaniques autorisent un déplacement de la cellule différent, voire indépendant, de celui du reste du SRU, piloté par les interconnecteurs épais. Pour y remédier, dans le cadre de ce travail, un ajout simple sur le modèle analytique a été proposé pour simuler une déformation différente entre la cellule et le reste du SRU, pour un matériau plan.

Pour cela, la déformation totale de la cellule dans le SRU, $\varepsilon_{cellule\ dans\ SRU}^{tot}$, est exprimée sous la forme d'un simple barycentre, entre la déformation thermique des interconnecteurs, $\varepsilon_{interconnecteur}^{th}$, et la déformation totale de la cellule seule (i.e. la déformation totale de la cellule sans prendre en compte le reste du SRU), $\varepsilon_{cellu\ le\ seule}^{tot}$:

$$\varepsilon_{cellule\ dans\ SRU}^{tot} = k \times \varepsilon_{interconnecteur}^{th} + (1 - k) \times \varepsilon_{cellu\ le\ seule}^{tot}$$

$$\text{avec :} \\ k \in [0; 1]$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{interconnecteur}^{th} &= \alpha_{interconnecteur} \times \Delta T \\ \varepsilon_{cellu\ le\ seule}^{tot} &= \varepsilon_i^{el\ plan} + \varepsilon_i^{th} \begin{cases} i = \text{cermet support, couche fonctionnelle,} \\ \text{électrolyte ou électrode à oxygène} \\ \varepsilon_i^{el\ plan} : \text{déduite de l'équation A5 - 24} \\ \varepsilon_i^{th} = \alpha_i \times \Delta T \end{cases} \end{aligned} \quad (II - 38)$$

Avec $\varepsilon_i^{el\ plan}$ la déformation élastique, ε_i^{th} la déformation thermique de la couche i plane et k la pondération du barycentre nommé facteur de transmission. Une valeur de k nulle correspond au cas d'une transmission nulle des déformations du SRU à la cellule (i.e. un déplacement de la cellule indépendant du reste du SRU). Au contraire, une valeur unité de k représente le cas d'une transmission totale des déformations thermiques des interconnecteurs à la cellule. Enfin, une fois $\varepsilon_{cellu\ le\ seule}^{tot}$ connue, la déformation élastique de chaque couche de la cellule, $\varepsilon_i^{el\ plan*}$, est déduite immédiatement de l'équation suivante :

$$\varepsilon_i^{el\ plan*} = \varepsilon_{cellule\ dans\ SRU}^{tot} - \varepsilon_i^{th} \quad (II - 39)$$

Dans la pratique, cet ajout au modèle analytique est utilisé dans le cas où la rigidité de la couche de liaison en LSM est quasi-nulle (cf. § 3.3.2). En effet, dans cette situation particulière, le déplacement de la cellule est découplé de celui du reste du SRU pour les températures supérieures à la température de transition visqueuse de la pâte de verre et à la température de fluage des grilles de nickel. Le calcul analytique correspondant au chargement de la température de fonctionnement à la température ambiante ($T_{four} \rightarrow T_{ambiante}$) est alors exécuté en deux étapes :

- Un premier calcul, de chargement thermique $T_{four} \rightarrow T_c$ avec $T_c = \max(T_{g\text{ PAT}}, T_{fluage\ Ni})$, est réalisé en utilisant les équations 38 et 39 avec $k = 0$ (i.e. déplacement de la cellule découplé de celui du reste du SRU).
- Un deuxième calcul, de chargement thermique $T_c \rightarrow T_{ambiante}$, est ensuite effectué en utilisant le modèle analytique classique (i.e. déplacement de la cellule identique à celui du reste du SRU). Afin de conserver l'historique du chargement, la différence de déformation totale entre la cellule et le reste du SRU obtenue sur le premier calcul, est ajoutée à la déformation totale de la cellule obtenue avec le deuxième calcul. Notons que cette approche est similaire à celle employée dans le modèle numérique pour la gestion du déplacement U_z (cf. § 3.3.3 et eq. 37).

3.5. Analyse de l'endommagement

Un module d'endommagement à l'échelle de la cellule a été développé par J. Laurencin et al. [22, 28-30]. L'analyse en volume des couches de la cellule y est évaluée par l'approche probabiliste de Weibull et par une approche déterministe basée sur un critère énergétique. L'amorçage de la rupture aux singularités de la structure y est étudié par une approche purement probabiliste. Le risque de délaminage est évalué en simulant les conditions de propagation d'un défaut d'interface. Dans cette étude, seule l'approche probabiliste de Weibull [54] est utilisée. Celle-ci est présentée ci-après.

Les matériaux céramiques (tel que la zircone yttrée des électrodes) se comporte comme des matériaux fragiles présentant une dispersion statistique sur la contrainte à rupture. Ce comportement s'explique par la présence d'une distribution de défauts à l'échelle des grains cristallographiques (microfissures, pores, etc...). Ces défauts se répartissent aléatoirement dans le matériau et constituent autant de sites potentiels pour amorcer la rupture. C'est pourquoi deux échantillons, macroscopiquement identiques, peuvent avoir des résistances différentes. On parle alors de « probabilité de survie ». Cette distribution des longueurs de fissures implique également une dépendance de la résistance par rapport au volume. En effet, un échantillon plus volumineux a plus de chance de contenir de plus longs défauts, et se cassera par conséquent pour une contrainte plus faible comparé à des échantillons de plus petites dimensions :

$$P_r(\sigma, V_1) > P_r(\sigma, V_2) \quad \text{avec } V_1 > V_2 \quad (\text{II} - 40)$$

Avec $P_r(\sigma, V)$ la probabilité de rupture obtenue sur un nombre statistiquement représentatif d'échantillon de volume V soumis à une contrainte σ . La théorie de Weibull tient compte de cette nature statistique de la rupture par le calcul d'une probabilité de survie P_s :

$$P_s(\sigma, V) = \exp \left[- \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \frac{dV}{V_0} \right] \quad (\text{II} - 41)$$

Où σ représente un chargement uniaxial. Le volume de référence V_0 , la contrainte caractéristique σ_0 et le module m sont des paramètres du matériau. Il est important de souligner que seul le produit $V_0 \sigma_0^m$ est une constante inhérente au matériau étudié. Le paramètre σ_0 est simplement la contrainte qui laisse survivre $1/e$ (soit $\sim 37\%$) des échantillons. Le module de Weibull m représente la variabilité de la distribution des défauts et donc de la résistance : une valeur faible correspond à une grande variabilité (ex. la craie avec $m = 5$ [55]) tandis qu'une valeur élevée indique au contraire une unicité (ex. l'acier avec $m = 100$ [55]). Une valeur faible du module de Weibull indique un comportement de la rupture nettement statistique, et donc une forte dépendance au volume de la résistance qui reste vraie même pour des volumes sollicités de petites dimensions. Cette remarque est applicable aux matériaux de la cellule, et explique pourquoi cette méthode est utilisée y compris pour les couches minces, de petites dimensions.

Pour un chargement multiaxial quelconque σ_{ij} , la probabilité de survie est le produit des probabilités de survie calculées pour les trois contraintes principales σ_i , soit :

$$P_s(\sigma_{ij}, V) = \prod_{i=1}^3 P_s(\sigma_i, V) \quad (\text{II} - 42)$$

4. Conclusion

Ce deuxième chapitre s'est consacré à la présentation des différents outils numériques utilisés dans le cadre de la thèse. Ceux-ci s'intègrent dans une approche combinant plusieurs échelles de description et plusieurs domaines de physique comme illustré en Fig. 1. L'utilisation conjointe de ces outils permet le calcul de la réponse électrochimique et thermique de l'électrolyseur en fonctionnement sous courant, ainsi que le calcul des contraintes dans la structure du SRU tout au long d'un cycle de fonctionnement normal d'un EVHT.

Notons que le niveau de détail atteint dans la description des phénomènes pris en compte dans ces modèles thermoélectrochimique et thermomécanique n'est possible qu'à partir de l'analyse de la microstructure tridimensionnelle des électrodes de la cellule. En effet, l'observation direct de la microstructure permet de déduire des propriétés locales (i.e. dont les valeurs sont déterminées distinctement pour la couche mince et pour la couche épaisse de

l'électrode), utilisées par la suite dans les modèles, dont certaines (ex. : les TPBLs) ne sont accessibles que par l'analyse de la microstructure tridimensionnelle.

Les modèles thermoélectrochimique et thermomécanique présentés dans ce chapitre ouvrent la voie à des études de sensibilité, sur les performances électrochimiques (décrites dans le chapitre IV) et sur la robustesse mécanique du SRU (décrites dans le chapitre V), dont le but est d'aboutir à un ensemble de préconisations visant à maximiser les performances électrochimiques et à minimiser le risque de rupture. L'exécution de ces modèles requiert un certain nombre de données. Celles-ci sont présentées dans le chapitre III.

5. Références bibliographiques

- [1] J. Villanova, J. Laurencin, P. Cloetens, P. Bleuet, G. Delette, H. Suhonen, [F. Usseglio-Viretta](#), 3D phase mapping of solid oxide fuel cell YSZ/Ni cermet at the nanoscale by holographic X-ray nanotomography, *Journal of Power Sources*, 2013, 243, pp. 841-849.
- [2] P. Perona, J. Malik, Scale-Space and Edge Detection Using Anisotropic Diffusion, *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1990, 12 (7), pp. 629-639.
- [3] N. Otsu, A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms, *IEEE Transactions on systems, man, and cybernetics*, 1979, 9 (1), pp. 62-66.
- [4] D.-Y. Huang, C.-H. Wang, Optimal multi-level thresholding using a two-stage Otsu optimization approach, *Pattern Recognition Letters*, 2009, 30, pp. 275-284.
- [5] L. Holzer, B. Iwanschitz, Th. Hocker, B. Münch, M. Prestat, D. Wiedenmann, U. Vogt, P. Holtappels, J. Sfeir, A. Mai, Th. Graule, Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 1279-1294.
- [6] J. Joos, M. Ender, I. Rotscholl, N. H. Menzler, E. I.-Tiffée, Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data, *Journal of Power Sources*, 2014, 246, pp. 819-830.
- [7] J. Laurencin, R. Quey, G. Delette, H. Suhonen, P. Cloetens, P. Bleuet, Characterisation of Solid Oxide Fuel Cell Ni-8YSZ substrate by synchrotron X-ray nano-tomography: from 3D reconstruction to microstructure quantification, *Journal of Power Sources*, 2012, 198, pp. 182-189.
- [8] K. N. Grew, Y. S. Chu, J. Yi, A. A. Peracchio, J. R. Izzo Jr, Y. Hwu, F. De Carlo, W. K. S. Chiu, Nondestructive Nanoscale 3D Elemental Mapping and Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell Anode, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157 (6), pp. B783-B792.
- [9] J. R. Wilson, J. S. Cronin, A. T. Duong, S. Rukes, H.-Y. Chen, K. Thornton, D. R. Mumm, S. Barnett, Effect of composition of (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃-Y₂O₃-stabilized ZrO₂) cathodes: Correlating three-dimensional microstructure and polarization resistance, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, pp. 1829-1840.
- [10] A. Haas, G. Matheron, J. Serra, Morphologie mathématique et granulométries en place, *Annales des mines*, décembre 1967, XI, pp. 736-753.
- [11] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, D. Jeulin, Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach, *International Journal of Solids and Structures*, 2003, 40, pp. 3647-3679.
- [12] [F. Usseglio-Viretta](#), J. Laurencin, G. Delette, J. Villanova, P. Cloetens, D. Leguillon, Quantitative microstructure characterization of a Ni/YSZ bi-layer coupled with simulated electrode polarisation, *Journal of Power Sources*, 2014, 256, pp. 394-403.
- [13] Lev D. Gelb, K. E. Gubbins, Pore Size Distributions in Porous Glasses: A Computer Simulation Study, 1999, 15, pp. 305-308.
- [14] G. Delette, J. Laurencin, [F. Usseglio-Viretta](#), J. Villanova, P. Bleuet, E. Lay-Grindler, T. Le Bihan, Thermo-elastic properties of SOFC/SOEC electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, pp. 12379-12391.
- [15] R. Hill, Elastic properties of reinforced solids : some theoretical principles, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1963, 11, pp. 357-372.
- [16] R. Hill, A self consistent mechanics of composite materials, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1965, 13, pp. 213-222.

- [17] R. Hill, On constitutive Macro-Variables for Heterogeneous Solids at Finite Strain, *Proceedings of The Royal Society, London*, 1972, A11 Vol. 326 No. 1565, pp. 131-147.
- [18] J. Mandel, *Cours de mécanique des milieux continus*, Gauthier Villars, 1966.
- [19] E. Sanchez-Palencia, Comportements local et microscopique d'un type de milieu physique hétérogène, *International Journal of Engineering Science*, 1974, 12 (4), pp. 331-351.
- [20] N. Epstein, On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media, *Chemical Engineering Science*, 1989, 44 (3), pp. 777-779.
- [21] E. Lay-Grindler, J. Laurencin, G. Delette, J. Aicart, M. Petitjean, L. Dessemond, Micro modelling of solid oxide electrolysis cell: From performance to durability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, pp. 6917–6929.
- [22] J. Laurencin, *Modélisation et caractérisation des systèmes électrochimiques hautes températures : application aux SOFCs et SOECs*, HDR, 2013.
- [23] J. Laurencin, D. Kane, G. Delette, J. Deseure, F. Lefebvre-Joud, Modelling of solid oxide steam electrolyser: Impact of the operating conditions on hydrogen production, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 2080–2093.
- [24] D. Kane, *Modélisation électrochimique et thermique d'un électrolyseur à haute température (SOEC)*, Diplôme de recherche technologique, 2010.
- [25] T. Ackmann, L. G. J. de Haart, W. Lehnert, D. Stolten, Modeling of Mass and Heat Transport in Planar Substrate Type SOFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150 (6), pp. A783-A789.
- [26] Y.-P. Chyou, T.-D. Chung, J.-S. Chen, R.-F. Shie, Integrated thermal engineering analyses with heat transfer at periphery of planar solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2005, 139, pp. 126–140.
- [27] W.M. Rohsenow, J. Hartnett, E. Ganic, *Handbook of Heat Transfer Fundamentals*, second ed., McGraw-Hill, New York, 1973.
- [28] J. Laurencin, G. Delette, F. Lefebvre-Joud, M. Dupeux, A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: Case of the planar cell configuration, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, pp. 1857–1869.
- [29] J. Laurencin, G. Delette, B. Morel, F. Lefebvre-Joud, M. Dupeux, Solid Oxide Fuel Cells damage mechanisms due to Ni-YSZ re-oxidation: Case of the Anode Supported Cell, *Journal of Power Sources*, 2009, 192, pp. 344–352.
- [30] J. Laurencin, V. Roche, C. Jaboutian, I. Kieffer, J. Mougin, M.C. Steil, Ni-8YSZ cermet re-oxidation of anode supported solid oxide fuel cell: From kinetics measurements to mechanical damage prediction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 (17), pp. 12557–12573.
- [31] A. Nakajo, Z. Wuillemin, J. V. Herle, D. Favrat, Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks. Part I: Probability of failure of the cells, *Journal of Power Sources*, 2009, 193, pp. 203–215.
- [32] A. Nakajo, F. Mueller, J. Brouwer, J. Van herle, D. Favrat, Mechanical reliability and durability of SOFC stacks. Part I : Modelling of the effect of operating conditions and design alternatives on the reliability, *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37 (11), pp. 9249–9268.
- [33] F. Greco, H. L. Frandsen, A. Nakajo, M. F. Madsen, J. V. Herle, Modelling the impact of creep on the probability of failure of a solid oxide fuel cell stack, *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34 (11), pp. 2695–2704.
- [34] J. Li, W. Kong, Z. Lin, Theoretical studies on the electrochemical and mechanical properties and microstructure optimization of micro-tubular solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2013, 232, pp. 106-122.
- [35] K.S. Weil, B.J. Koepfel, Thermal stress analysis of the planar SOFC bonded compliant seal design, *International Journal of hydrogen energy*, 2008, 33, pp. 3976-3990.
- [36] L.-K. Chiang, H.-C. Liu, Y.-H. Shiu, C.-H. Lee, R.-Y. Lee, Thermo-electrochemical and thermal stress analysis for an anode-supported SOFC cell, *Renewable Energy*, 2008, 33, pp. 2580– 2588.
- [37] P. Fan, G. Li, Y. Zeng, X. Zhang, Numerical study on thermal stresses of a planar solid oxide fuel cell, *International Journal of Thermal Sciences*, 2014, 77, pp. 1-10.
- [38] S.-S. Wei, T.-H. Wang, J.-S. Wu, Numerical modeling of interconnect flow channel design and thermal stress analysis of a planar anode-supported solid oxide fuel cell stack, *Energy*, 2014, 69, pp. 553–561.
- [39] T. L. Jiang, M.-H. Chen, Thermal-stress analyses of an operating planar solid oxide fuel cell with the bonded compliant seal design, *International journal of hydrogen energy*, 2009, 34, pp. 8223 – 8234.
- [40] C.K. Lin, T.T. Chen, Y.P. Chyou, L.K. Chiang, Thermal stress analysis of a planar SOFC stack, *Journal of Power Sources*, 2007, 164, pp. 238-251.
- [41] W. Fischer, J. Malzbender, G. Blass, R.W. Steinbrech, Residual stresses in planar solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2005, 150, pp. 73–77.
- [42] T. Klemenso, C. Chung, P.H. Larsen, M. Mogensen, The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature of SOFCs, *Journal of Electrochemical Society*, 2005, 152 (11), pp. A2186-A2192.
- [43] D. Waldbillig, A. Wood, D.G. Ivey, Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behavior of SOFC anodes, *Solids State Ionics*, 2005, 176, pp. 847-859.

- [44] M. Radovic, E. Lara-Curzio, Elastic Properties of Nickel-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells as a Function of the Fraction of Reduced NiO, *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87 (12), pp. 2242-2246.
- [45] M. Radovic, E. Lara-Curzio, Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen, *Acta Materialia*, 2004, 52, pp. 5747-5756.
- [46] A. Selcuk, A. Atkinson, Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC), *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17, pp. 1523-1532.
- [47] J. Laurencin, G. Delette, [F. Usseglio-Viretta](#), S.D. Iorio, Creep behaviour of porous SOFC electrodes: Measurement and application to Ni-8YSZ cermets, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31, pp. 1741-1752.
- [48] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa, Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145 (4), pp. 1374-1381.
- [49] H.J Frost, M.F. Ashby, Deformation mechanism maps : the plasticity of metals and ceramics Pergamon Press, Oxford 1982, chapitre 4.1.
- [50] ASM Metals HandBook Volume 2 - Properties and Selection Non ferrous alloys and special purpose materials, 1992, pp. 3113.
- [51] R. Bouis, Contribution à la compréhension des phénomènes de dégradation physico-chimique d'un Electrolyseur de la vapeur d'eau à Haute Température (EHT) par caractérisation de ses composants, *Mémoire*, 2013.
- [52] J. Malzbender, P. Batfalsky, R. Vaßen, V. Shemet, F. Tietz, Component interactions after long-term operation of an SOFC stack with LSM cathode, *Journal of Power Sources*, 2012, 201, pp. 196-203.
- [53] SCHOTT brochure Technical Glasses : Physical and technical properties (2010).
- [54] W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, *Journal of Applied Mechanics*, 1951, 18 (3), pp. 293-297.
- [55] Ashby MF, Jones DRH, *Engineering materials*, vol. 2, Oxford: Pergamon Press, 1986, ISBN 0-08-032532-7.

CHAPITRE III

Acquisitions expérimentales des données nécessaires aux modélisations

1. ANALYSE DE LA MICROSTRUCTURE DES ELECTRODES DANS LEUR ETAT DE REFERENCE	90
1.1. Reconstruction de la microstructure des électrodes	90
1.1.1. Volumes reconstruits	90
1.1.2. Choix de la taille des voxels et des volumes analysés	93
1.2. Propriétés pour les modèles thermoélectrochimiques	94
1.2.1. Propriétés de transport	94
1.2.2. Propriétés électrochimiques	101
1.3. Propriétés pour le modèle thermomécanique	103
1.3.1. Coefficients thermoélastiques	103
2. MESURE DES PROPRIETES DU CERMET EN VIEILLISSEMENT STATIONNAIRE ET EN CYCLAGE THERMIQUE	107
2.1. Détermination d'une loi de fluage secondaire pour le cermet	108
2.1.1. Méthodologie de l'étude	108
2.1.2. Résultats et discussion	111
2.2. Evolution du coefficient de dilatation thermique du cermet en cyclage thermique	114
2.2.1. Approche utilisée et dispositif expérimental	114
2.2.2. Résultats et discussion	115
3. CONCLUSION	117
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	118

Chapitre III

Acquisitions expérimentales des données nécessaires aux modélisations

L'étude vise à établir les performances électrochimiques de l'électrolyseur dans son état de référence et sa robustesse en fonctionnement stationnaire et au cours des cycles thermiques. Pour ce faire, un outil de modélisation, illustré en Fig. II-1, combinant des modèles traitant de processus physiques différents (thermique, électrochimique et mécanique) et appliqués à plusieurs échelles (SRU, électrode et microstructure des électrodes) a été mis en place et décrit dans le chapitre précédent (cf. § II-2 et 3). Néanmoins, l'exécution de ces modèles requiert la connaissance de propriétés physiques des matériaux, dont une partie, relative aux électrodes de l'électrolyseur, est encore mal connue. En effet, la complexité microstructurale des cellules rend très délicate, voire impossible, la séparation de chaque phase et couche de matériau, qui serait nécessaire pour la caractérisation de ces propriétés.

Certains de ces paramètres manquants sont intrinsèquement liés à la microstructure des électrodes utilisées (ex. les TPBLs). D'autres, bien que facilement accessibles sur l'électrode complète par des essais classiques de laboratoire, correspondent à la convolution entre la propriété de la couche mince et celle de la couche épaisse de l'électrode (ex. le module de Young). Il est en effet difficile, voire impossible, pour ces paramètres, d'attribuer, à partir d'une mesure réalisée sur l'électrode entière, une valeur distincte sur les deux couches de l'électrode. Notons qu'il est par ailleurs très difficile de réaliser des essais mécaniques sur un matériau constitué uniquement de la couche mince de l'électrode en raison de sa très faible épaisseur ($\sim 10 \mu\text{m}$ pour la couche fonctionnelle de l'électrode à hydrogène). Par conséquent, il a été proposé dans le cadre de cette étude, de déterminer ces paramètres sur la base de reconstructions 3D des électrodes de l'électrolyseur, analysées à partir des outils présentés dans le chapitre précédent (cf. § II-1). En raison du haut niveau d'instrumentation requis pour l'observation de la microstructure (cf. § I-3.2) et de la complexité liée à son analyse (cf. § II-1), cette démarche n'est appliquée qu'aux propriétés dont la détermination ne peut se faire d'une autre manière. Ainsi, pour les autres paramètres manquants (ex. le fluage du cermet), des essais classiques de laboratoire ont été menés pour déterminer leur valeur.

Les résultats déduits de l'analyse de la microstructure des électrodes de l'électrolyseur dans leur état de référence sont présentés dans le premier paragraphe de ce chapitre. Ceux issus d'essais classiques de laboratoire sont exposés dans le deuxième paragraphe de ce chapitre, accompagnés de la description desdits essais.

1. Analyse de la microstructure des électrodes dans leur état de référence

L'analyse de la microstructure des électrodes de l'électrolyseur permet la détermination de paramètres nécessaires aux modèles thermoélectrochimiques que ce soit pour les propriétés de transport (fraction volumique, rayon moyen des pores, facteur de tortuosité) ou électrochimiques (densité de la longueur des lignes de contact triples et surface spécifique). Les calculs d'homogénéisation permettent également de déterminer des propriétés nécessaires au modèle thermomécanique (propriétés thermoélastiques : module de Young, coefficient de Poisson et coefficient de dilatation thermique). L'ensemble de ces paramètres a été défini dans le chapitre précédent (cf. § II-1.2 et 1.3). Le travail de segmentation des phases (pour l'électrode à hydrogène) et d'analyse de la microstructure (pour les deux électrodes) a été réalisé dans le cadre de cette thèse.

1.1. Reconstruction de la microstructure des électrodes

1.1.1. Volumes reconstruits

Côté cathodique : la reconstruction tridimensionnelle de l'électrode à hydrogène a été obtenue par nano-holotomographie aux rayons X (cf. Fig. I-15) [1]. Etant donné que cette technique s'appuie sur l'analyse de rayons X pouvant pénétrer et interagir avec l'échantillon, l'absorption des matériaux et l'énergie des photons incidents déterminent la section maximale de l'échantillon [2]. Les matériaux de l'électrode à hydrogène (Ni et YSZ) présentent une forte absorption aux rayons X ce qui exclut la mise en œuvre de systèmes commerciaux de tomographes aux rayons X qui ne permettraient pas d'obtenir une résolution et un champ de vue acceptables [1]. Par ailleurs, la microstructure grossière du cermet support implique de disposer d'un large volume d'étude ($VER_{\text{cermet support}} \geq 35 \times 35 \times 35 \mu\text{m}^3$) pour être représentatif du milieu [3]. Par conséquent, l'utilisation d'un synchrotron de 3^{ème} génération, délivrant un haut niveau de brillance, est indiquée. Les observations ont ainsi été réalisées sur la ligne de lumière ID-22 de l'ESRF¹ [1]. Le détail de la préparation des échantillons et de la reconstruction est décrit en référence [1].

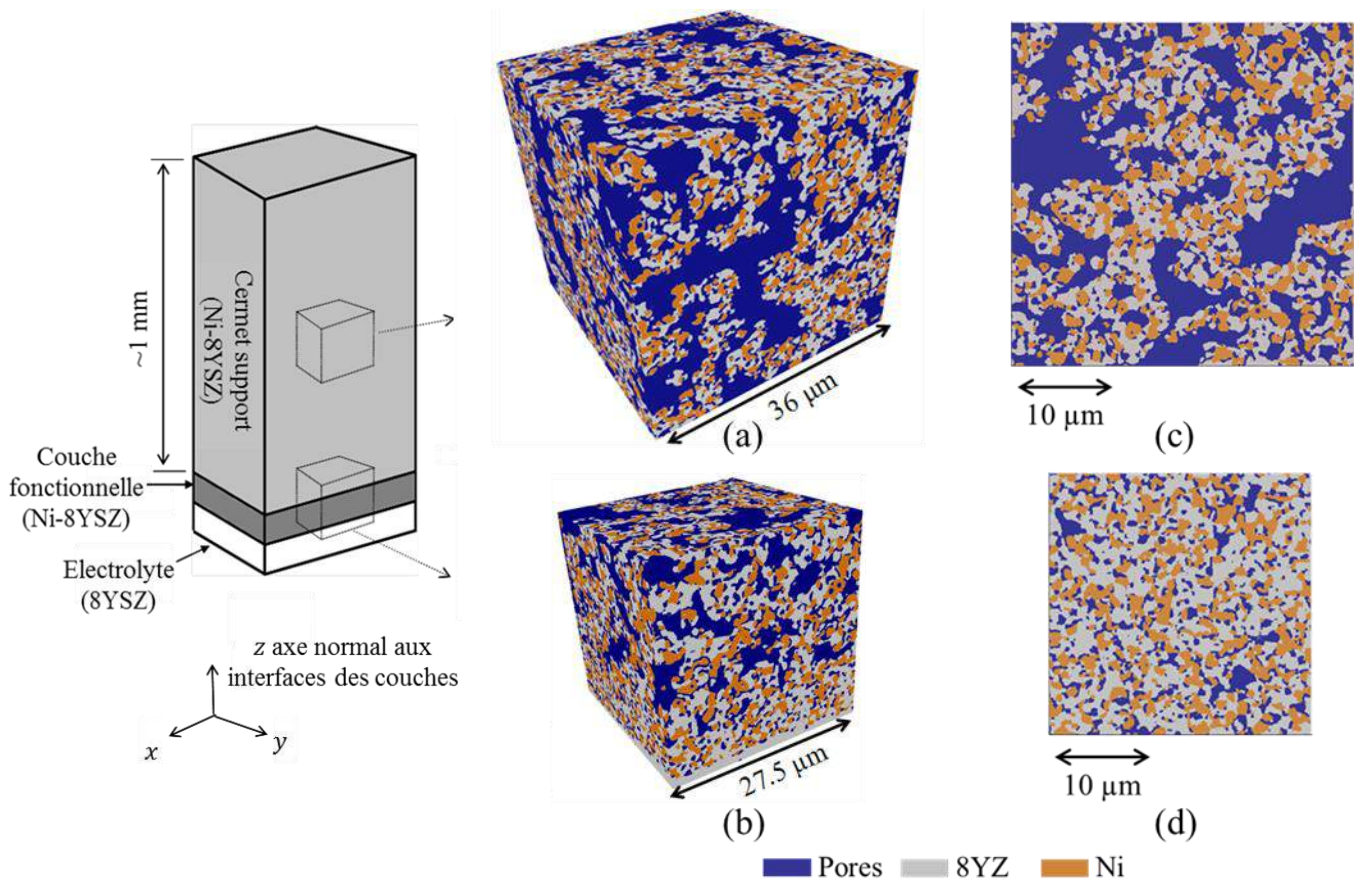
La cellule étudiée a été fournie par le centre de recherche Forschungszentrum Jülich (FZJ). Elle est identique à celles mises en œuvre dans le système EVHT étudié au laboratoire (cf. § I-2.1.1). Deux observations ont été réalisées : une dans le cœur du cermet support et une dans la couche fonctionnelle, comme illustré en Fig. 1.

Une valeur élevée du critère de séparabilité η (cf. §-1.1.1) traduit la qualité des reconstructions brutes : des valeurs de 0.886 et de 0.874 ont été respectivement obtenues pour

¹ European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France

le cermet support pour la couche fonctionnelle cathodique¹. Ces niveaux indiquent clairement que les pics de la distribution des niveaux de gris de la reconstruction sont suffisamment séparés pour assurer une segmentation quasi idéale de l'image 3D.

Le champ de vue après segmentation correspond à un parallélépipède de dimensions inférieures ou égales à $36 \times 36 \times 51.2 \mu\text{m}^3$. Il diffère du volume cylindrique initial de dimensions $\pi \times 25.6^2 \times 51.2 \mu\text{m}^3$ dont la géométrie axisymétrique provient de la rotation de l'échantillon lors de l'observation (cf. Fig. I-15). Le volume effectivement analysé est défini, dans notre étude, comme le plus grand cube inclus dans le volume reconstruit. Ainsi, le volume étudié du cermet support est un cube de dimensions $36 \times 36 \times 36 \mu\text{m}^3$ (le volume segmenté est illustré en Fig. 1a). Le volume incluant la couche fonctionnelle est un cube de dimensions moindres, $27.5 \times 27.5 \times 27.5 \mu\text{m}^3$, car une partie du volume reconstruit est inexploitable (le volume segmenté est affiché en Fig. 1b). Le volume de la couche fonctionnelle étudié est donc de : $27.5 \times 27.5 \times 10 \mu\text{m}^3$ (selon les directions x, y et z indiquées en Fig. 1). Les Fig. 1c et 1d montrent des vues en coupe des reconstructions dans les deux couches qui mettent clairement en évidence leur différence de microstructure : grossière pour le cermet support (cf. Fig. 1c) et fine pour la couche fonctionnelle (cf. Fig. 1d). Enfin, la taille de voxel est de $25 \times 25 \times 25 \text{ nm}^3$, pour une résolution spatiale réelle estimée à environ $75 \times 75 \times 75 \text{ nm}^3$ [1].



¹ Ces valeurs sont données pour l'image brute. Après application du filtre de diffusion anisotrope (cf. § II-1.1.1), le critère de séparabilité augmente légèrement : 0.912 et 0.898 respectivement pour le cermet support et la couche fonctionnelle cathodique.

Figure III-1 : Volumes analysés, après segmentation, de l'électrode à hydrogène Ni-YSZ : (a) volume de dimensions $36 \times 36 \times 36 \mu\text{m}^3$ pris dans le milieu du cermet support et (b) volume de dimensions $27.5 \times 27.5 \times 27.5 \mu\text{m}^3$ incluant une partie du cermet support, la couche fonctionnelle, et une partie de l'électrolyte. Le système d'axes est également représenté, la normal à l'interface électrolyte / couche fonctionnelle coïncide avec la direction z. Vue en coupe dans le plan xy prise au milieu (c) du cermet support et (d) de la couche fonctionnelle [4].

Côté anodique : les phases solides de la couche fonctionnelle de l'électrode à oxygène (LSM et YSZ) présentent des propriétés optiques trop proches l'une de l'autre, ce qui empêche la différenciation des phases solides lors de la procédure de nano-holotomographie [2]. Par conséquent, la reconstruction tridimensionnelle de la couche fonctionnelle de l'électrode à oxygène, affichée en Fig. 2 après segmentation, a été obtenue par FIB-SEM (Focused-Ion Beam Scanning Electron Microscope, cf. Fig. I-14). Néanmoins, l'utilisation de cette technique implique un champ de vue réduit comparé à celui fourni par la méthode de nano-holotomographie (cf. § 3.2.1). Cependant, la microstructure de l'électrode à oxygène apparaît plus fine que celle du cermet support de l'électrode à hydrogène (cf. Fig. 1c et 2b) : un champ de vue de dimensions inférieures à celui du cermet support semble *a priori* suffisant pour être représentatif de la microstructure de l'électrode LSM-YSZ. Le détail de la préparation des échantillons et de la reconstruction est décrit en référence [5].

Il est important de noter que l'électrode analysée provient d'une cellule symétrique, différente des cellules FZJ complètes utilisées dans l'électrolyseur de l'étude [5]. Néanmoins, l'électrode étudiée présente les mêmes proportions massiques d'YSZ et de LSM ainsi qu'un niveau de porosité semblable. De plus, les deux électrodes ont été élaborées selon la même technique de mise en forme par sérigraphie et frittées à la même température. Il a donc été fait l'hypothèse que les deux microstructures sont relativement semblables. Seule la couche fonctionnelle de l'électrode à oxygène a été observée comme illustré en Fig. 2.

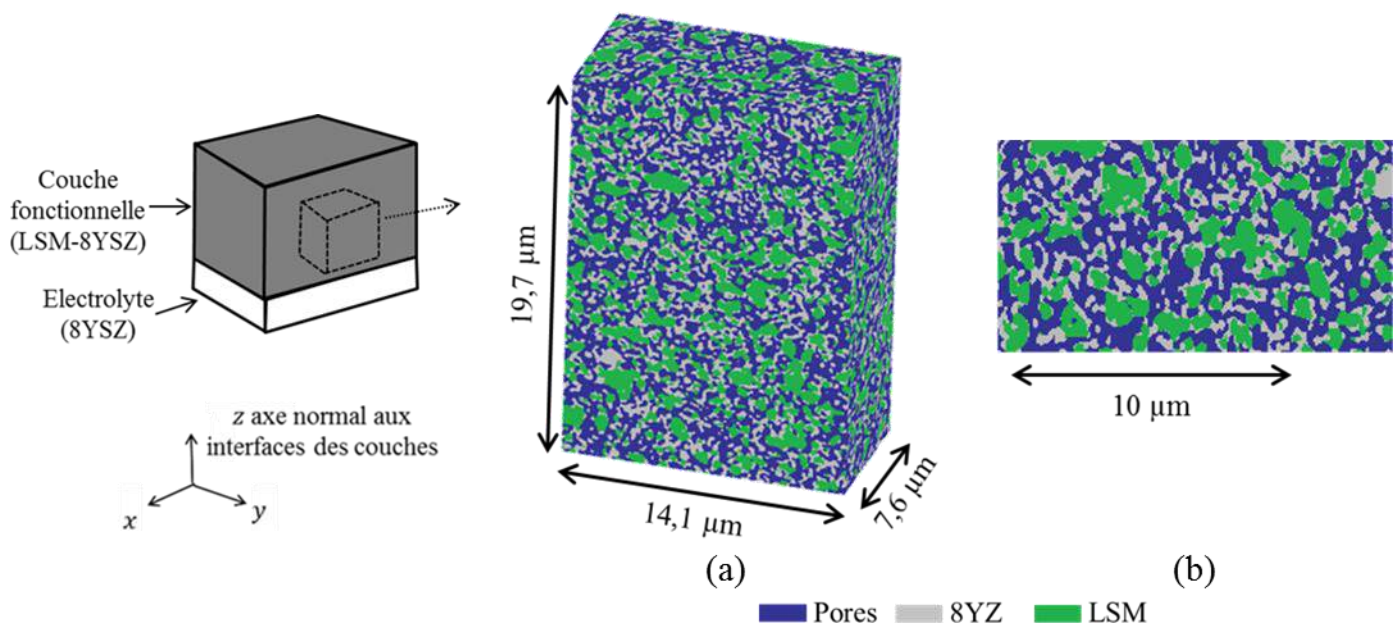


Figure III-2 : (a) Volume analysé, après segmentation, de la couche fonctionnelle de l'électrode à oxygène LSM-YSZ. Les dimensions du volume sont $19.7 \times 14.1 \times 7.6 \mu\text{m}^3$ pour une taille de voxel de $15 \times 15 \times 15 \text{ nm}^3$. Le système d'axe est également représenté, la normal à l'interface électrolyte / couche fonctionnelle coïncide avec la direction z. (b) Vue en coupe dans le plan xy prise au milieu de la couche fonctionnelle [5].

1.1.2. Choix de la taille des voxels et des volumes analysés

L'analyse d'une propriété donnée de la microstructure requiert, pour être pertinente, (i) un niveau de détail suffisant de la microstructure (i.e. une taille de voxel maximale à ne pas dépasser) et (ii) un volume d'étude représentatif de l'hétérogénéité du milieu (i.e. un Volume Élémentaire Représentatif ou VER : cf. § I-3.2.1). Notons que ces minima sont spécifiques à chacune des propriétés étudiées. Par ailleurs, en raison du temps de calcul élevé de certaines propriétés (en particulier, celles issues d'un calcul d'homogénéisation par la méthode des éléments finis), un compromis sur le volume et/ou la taille de voxel est nécessaire pour conserver un temps de calcul raisonnable.

Une deuxième approche consiste à diviser le volume initial en plusieurs sous-volumes indépendants (nommés SVE, pour *Stochastic Volume Element* [4, 6, 7]) sur lesquels les calculs, plus rapides à taille de voxel identique, sont effectués. Une moyenne est ensuite réalisée sur les résultats obtenus. Néanmoins, il est important de remarquer que, pour certaines propriétés, la moyenne des valeurs calculées sur les sous-volumes est une valeur approchée et non identique à celle obtenue sur le volume initial [4, 7, 8]. Cette différence provient (i) d'un effet de bord cumulé sur l'ensemble des sous-volumes due à une baisse du taux de percolation sur le pourtour du domaine analysé [4, 8] et (ii) d'un biais introduit par le choix des conditions aux limites pour le calcul des propriétés effectives [3, 7, 9, 10]. Ces deux effets tendent à disparaître pour des volumes grands : il est donc nécessaire de ne pas travailler sur des sous-volumes de dimensions excessivement faibles.

Choix des tailles de voxel : la taille du voxel de la reconstruction tridimensionnelle impacte principalement le détail de la microstructure au niveau des interfaces entre les phases. Par conséquent, la sensibilité des propriétés surfaciques (ex. la surface spécifique) et linéiques (ex. les TPBLs) à la taille des voxels est forte. Il est donc primordial de calculer l'ensemble de ces propriétés pour des tailles de voxels (i) similaires afin de conserver une cohérence sur les résultats obtenus et (ii) petites pour capter un niveau de détail acceptable. Par ailleurs, la résolution spatiale obtenue sur la reconstruction de l'électrode à hydrogène étant supérieure à celle de la résolution numérique, aucun calcul n'a été réalisé avec la résolution numérique initiale. Une taille de voxel de 50 nm et 60 nm respectivement pour l'électrode à hydrogène et l'électrode à oxygène a été choisie pour le calcul des propriétés surfaciques et linéiques.

Au contraire, les propriétés volumiques (ex. les fractions volumiques, la taille des particules, le facteur de tortuosité) présentent une faible sensibilité à la taille des voxels, à moins de dégrader fortement la microstructure et son réseau percolant. Le temps de calcul de

certaines propriétés volumiques étant conséquent (ex. facteur de tortuosité, coefficients thermoélastiques), cette particularité peut être exploitée pour les calculer avec une taille de voxel plus grande¹ sans dégrader la valeur obtenue.

Volume unique (VER) ou sous-volumes indépendants (SVE) : le cermet support de l'électrode à hydrogène présente une microstructure grossière (cf. Fig. 1c) dont le VER a été estimée à $35 \times 35 \times 35 \mu\text{m}^3$ [3], soit quasiment le volume de l'étude illustrée en Fig. 1a. Par conséquent, l'analyse de la microstructure du cermet support est réalisée sur le volume entier.

A l'inverse, les couches fonctionnelles des électrodes affichent une microstructure plus fine (cf. Fig. 1b et 1d), ce qui implique un VER plus petit que celui du cermet. Par ailleurs, afin d'éviter tout effet d'anisotropie des dimensions du volume analysé sur le calcul de certaines propriétés [3] (diamètre des particules, surface spécifique et facteur de tortuosité), il est préférable d'utiliser des volumes cubiques. En conséquence, le volume des couches fonctionnelles a été divisé en SVE cubiques : 9 volumes de dimensions $8 \times 8 \times 8 \mu\text{m}^3$ pour la couche fonctionnelle de l'électrode à hydrogène et 6 volumes de dimensions $7.6 \times 7.6 \times 7.6 \mu\text{m}^3$ pour celle de l'électrode à oxygène. Une moyenne est ensuite réalisée sur les résultats obtenus.

1.2. Propriétés pour les modèles thermoélectrochimiques

1.2.1. Propriétés de transport

Fractions volumiques et représentativité des volumes étudiés : les fractions volumiques relatives au substrat cathodique (SC), la couche fonctionnelle cathodique (CFC) et la couche fonctionnelle anodique (CFA) sont indiquées dans le tableau 1.

Les fractions volumiques entre les deux couches de l'électrode à hydrogène sont trouvées significativement différentes, avec une hausse de la porosité de 22.8 % dans la CFC à 46.6 % dans le SC. Notons que le ratio volumique des phases solides YSZ/(Ni+YSZ) (0.63 et 0.59 pour la CFC et le SC respectivement) est en accord avec la valeur donnée par le fabricant (0.6 , cf. § I-2.1.1). En conséquence, 9 SVE de dimensions $8 \times 8 \times 8 \mu\text{m}^3$ donnent une bonne statistique sur les fractions volumiques de la CFC. Les écarts type relativement importants obtenus sur les propriétés de la couche fonctionnelle cathodique, en particulier sur les pores, indiquent qu'un volume de dimensions $8 \times 8 \times 8 \mu\text{m}^3$ est insuffisant pour être représentatif du milieu hétérogène. Il a été trouvé que l'erreur sur les fractions volumiques devient inférieure à 5 % pour des sous-volumes supérieurs à $14 \times 14 \times 10 \mu\text{m}^3$, ce qui définit la taille du RVE de la CFC (22 fois plus petit que celui du CS). Notons que la taille des VER des couches de l'électrode à hydrogène est cohérente avec la conclusion établie par Metcalfe et al. [11]. Les auteurs ont démontré, sur la base de structures générées numériquement, que la dimension du volume analysé doit être au minimum 14 fois celle de la particule moyenne

¹ La taille de voxel est donnée dans les paragraphes suivants pour chaque propriété calculée.

pour représenter correctement la structure du matériau. En considérant le plus grand diamètre moyen parmi les phases (cf. Tableau 1), la dimension du RVE selon la relation de Metcalfe est de $13.2\ \mu\text{m}$ pour la CFC et 36.4 pour le CS, soit une taille très proche des VER calculés.

A l'instar de l'électrode à hydrogène, les proportions volumiques de LSM et YSZ calculées à partir des reconstructions sont également en bon accord avec les quantités relatives de matière utilisées lors de la mise en forme de l'électrode à oxygène [5]. Par conséquent, il semble là encore que l'analyse des 6 volumes de dimensions $7.6 \times 7.6 \times 7.6\ \mu\text{m}^3$ soit suffisante pour obtenir des statistiques raisonnables sur les propriétés de l'électrode O_2 . De la même manière que pour la CFC, le VER de la couche fonctionnelle anodique a été déterminé à $8 \times 8 \times 8\ \mu\text{m}^3$.

Connectivité des réseaux : la microstructure des deux électrodes présente un haut niveau de connectivité (cf. Tableau 1). Il est supérieur à 96 % pour toutes les phases, à l'exception de la porosité de la CFC (88 %) et du LSM de la CFA (77.5 %). En particulier, le faible taux de percolation relatif mesuré sur le LSM provient de la combinaison d'une faible fraction volumique et d'une microstructure assez grossière (cf. Fig. 2b), ce qui favorise l'existence de grandes particules isolées du réseau percolant.

Comme illustré en Fig. 3, l'analyse du taux de percolation des pores du volume suivant l'épaisseur z (axe normal aux interfaces des couches) met clairement en évidence une zone de transition d'une épaisseur d'environ $10\ \mu\text{m}$. Celle-ci correspond à la couche fonctionnelle cathodique, sur laquelle le taux de percolation passe de $\sim 70\%$, au niveau de l'interface avec l'électrolyte, à plus de 95% au niveau de l'interface avec le support de la cellule [4]. Par ailleurs, il a été constaté que le réseau percolant de la CFC et du CS était conservé pour une taille de voxel maximale respectivement de $100\ \text{nm}$ et $200\ \text{nm}$ [4] (cf. Fig. 3). Ces valeurs fixent une taille de voxel maximale pour le calcul des propriétés liées au réseau percolant.

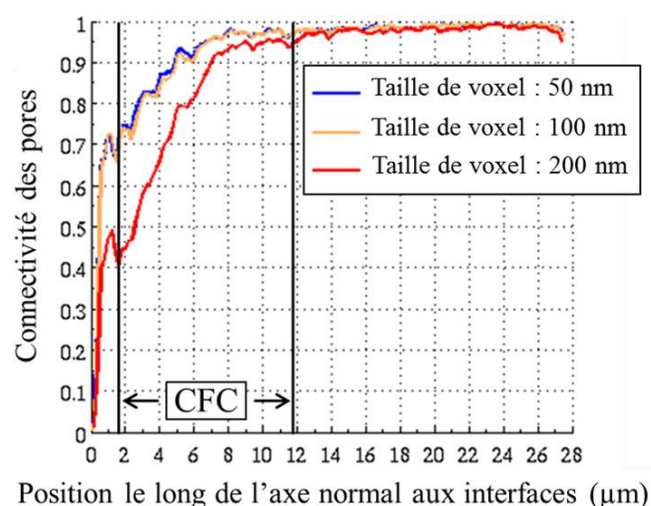


Figure III-3 : Connectivité des pores du cermet (calculée sur le volume illustré en Fig. 1b) tracée en fonction de la position dans l'épaisseur de l'électrode depuis l'interface avec l'électrolyte. L'électrolyte est à gauche et le cermet support à droite sur l'axe des abscisses.

Les données sont affichées avec différentes tailles de voxels, de 50 à 200 nm.

Taille des particules : les diamètres moyens des particules sont donnés dans le tableau 1 pour toutes les phases des électrodes. Ces paramètres ont été calculés avec les fonctions de covariance (cf. § II-1.2.1). A titre d'illustration en Fig. 4, celles-ci, ainsi que les covariogrammes géométriques dont elles sont issues, sont tracés pour un sous-volume extrait de la couche fonctionnelle de l'électrode à hydrogène. Ces fonctions ont été calculées et tracées pour les trois directions de l'espace x , y et z . La superposition des courbes¹ indique que les trois phases étudiées de la CFC sont isotropes. Le même constat a été fait pour le support de cellule et la couche fonctionnelle de l'électrode O₂. Il semble donc que les techniques de mise en forme classiques utilisées pour ces électrodes n'induisent pas de forte anisotropie du milieu. En conséquence, une valeur unique du diamètre moyen des particules est reportée pour chaque phase dans le tableau 1. Signalons que ce diamètre unique n'est pas une condition suffisante pour déduire que le milieu est constitué de particules sphériques. La couche fonctionnelle cathodique présente systématiquement un diamètre moyen inférieur à celui du cermet support, en particulier pour la porosité où le diamètre moyen est égal à $0.94 \mu\text{m}$ dans la CFC et à 2.6 dans le CS. Cette différence significative est clairement visible en Fig. 1b et s'explique par l'emploi de porogènes dans le processus de fabrication du cermet support (cf. § I-2.1.2). Les particules de la CFA sont nettement de dimensions inférieures à celles de la CFC, à l'exception des particules de LSM, de même taille.

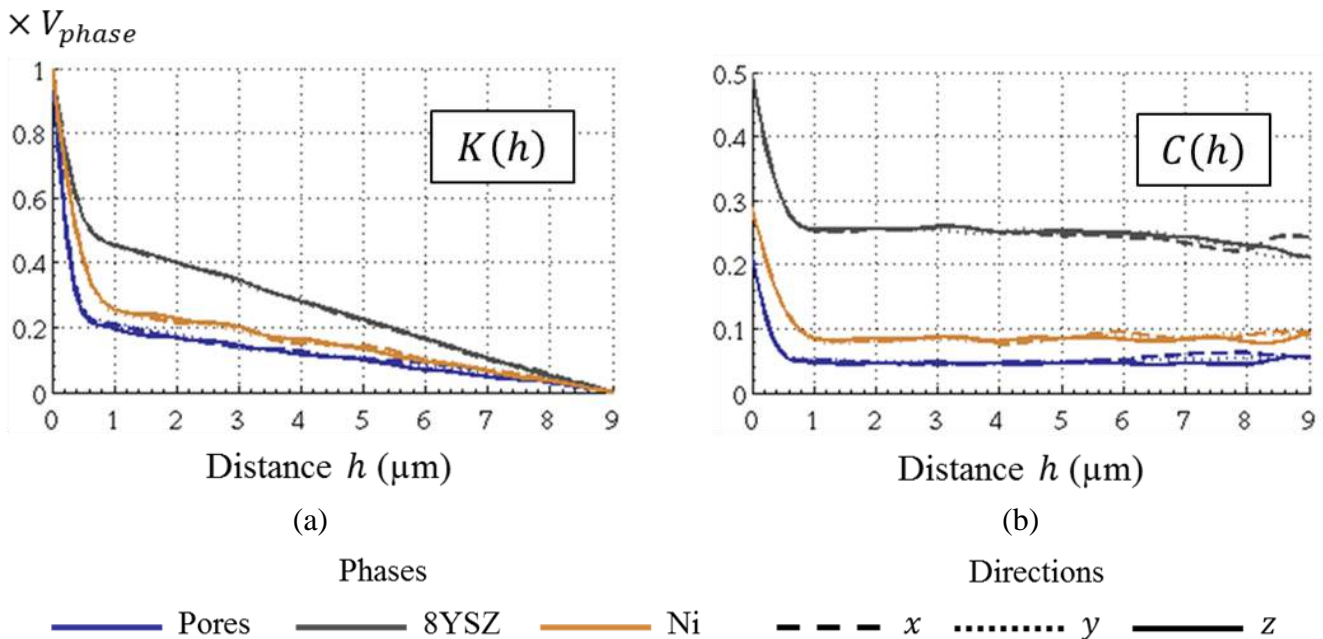
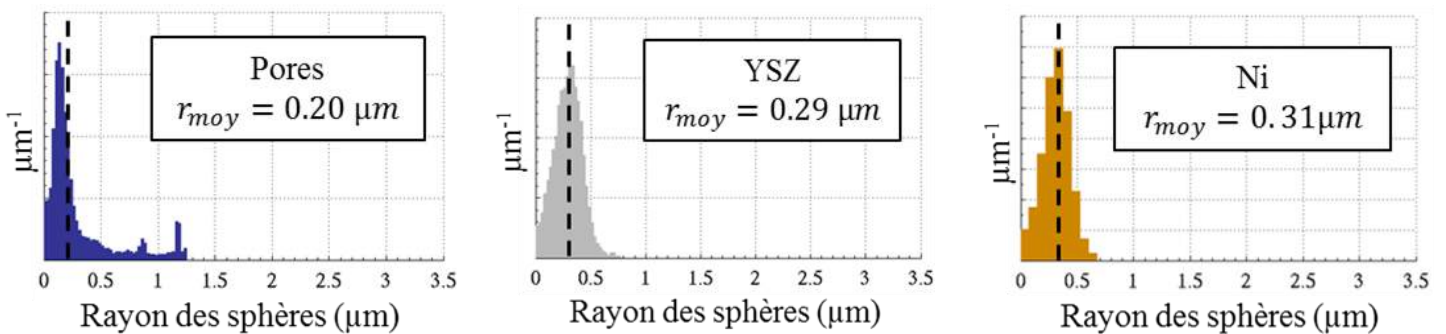


Figure III-4 : Courbes (a) des covariogrammes géométriques $K(h)$ et (b) des fonctions de covariances $C(h)$ calculées sur un sous-volume de dimensions $9 \times 9 \times 9 \mu\text{m}^3$ extrait de la couche fonctionnelle de l'électrode à hydrogène, pour chaque direction de l'espace (système de coordonnées indiquée en Fig. 1) et chaque phase. Le covariogramme géométrique $K(h)$ est normé ici par le volume de la phase étudiée V_{phase} . L'ensemble des fonctions $K(h)$ et $C(h)$ a été calculé avec une taille de voxel de 50 nm pour l'électrode à hydrogène et 60 nm pour l'électrode à oxygène.

¹ La légère dispersion observée pour les valeurs élevées de h sur les fonctions de covariances (cf. Fig. 4b) est imputable à la perte de représentativité du volume d'intersection totale $V(h)$ (cf. eq. II-4) dans lequel les événements $\{x \in \text{phase}, x + h \in \text{phase}\}$ sont calculés et non à une anisotropie du milieu.

Les distributions des tailles des particules (*PSD* pour *Particle Size Distribution*) sont affichées en Fig. 5. Il est important de remarquer que la méthode utilisée pour le calcul de la distribution des tailles (cf. § II-1.2.1) tend à sous-estimer le diamètre moyen des particules comme déjà discuté par Holzer et al. [12]. En effet, la contrainte imposée sur la morphologie des particules (sphérique en l'occurrence) limite la taille maximale des particules tandis que l'état de surface, potentiellement rugueux, et les resserrements entre particules larges sont analysés comme des petites particules individuelles, ce qui introduit artificiellement un grand nombre de sphères de petites tailles dans la distribution. En comparaison, la fonction de covariance ne présente pas ces inconvénients, d'où son utilisation pour le calcul des diamètres moyens utilisés dans le modèle thermoélectrochimique.

Néanmoins, la distribution des tailles des particules offre bien entendu des informations supplémentaires sur la morphologie des phases étudiées, qui ne sont pas accessibles avec la fonction de covariance. Ainsi, la Fig. 5 met en évidence une distribution uni-modale des diamètres des particules, avec un pic relativement étroit, pour toutes les phases et les couches analysées, à l'exception notable de la porosité du cermet support. En effet, cette dernière présente une distribution bimodale des diamètres : on observe un premier pic étroit et similaire à celui de la porosité de la CFC, et une deuxième contribution fortement distribuée allant jusqu'à des sphères de diamètre égale à $6.4\ \mu\text{m}$. Là encore, l'apparition de cette deuxième contribution est imputable à l'utilisation de porogènes dans le processus de fabrication du support. Par ailleurs, la présence de pores très larges dans cette couche implique la nécessité de travailler sur des volumes (RVE ou SVE) dont les dimensions suivant x, y et z doivent être nettement supérieures à ce diamètre pour pouvoir les décrire correctement. Il a été ainsi observé une baisse significative du diamètre maximal des pores du cermet support pour des volumes inférieures à $33 \times 33 \times 33\ \mu\text{m}^3$. Notons que la faible probabilité associée aux sphères les plus petites (cf. Fig. 5) indique que la taille de voxel choisie est suffisante pour décrire correctement les détails de la microstructure.



(a) Electrode à hydrogène : couche fonctionnelle Ni-YSZ (taille des voxels : 50 nm)

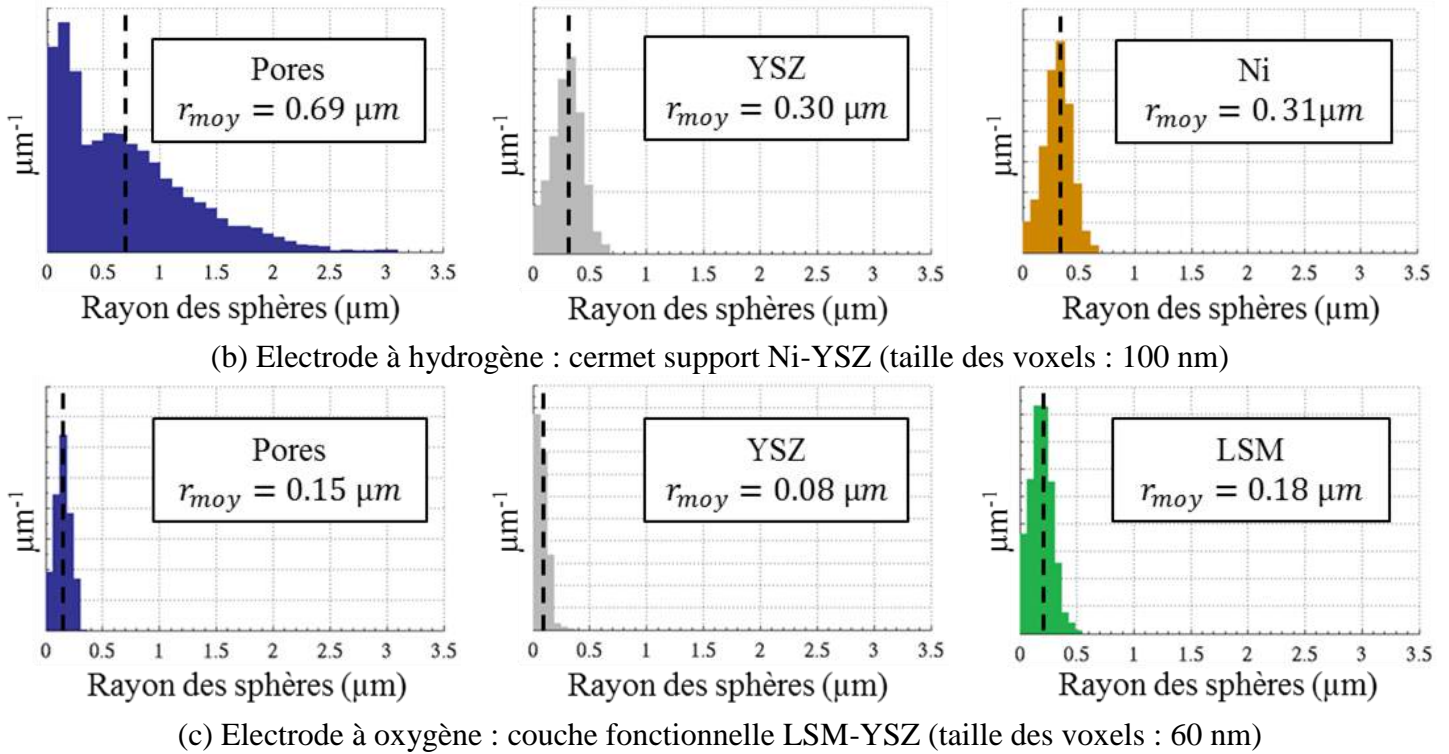


Figure III-5 : Distribution de la taille des particules pour (a) la couche fonctionnelle de l'électrode à hydrogène, (b) le cermet support de l'électrode à hydrogène et (c) la couche fonctionnelle de l'électrode à oxygène. Pour les couches fonctionnelles, la distribution est illustrée sur un seul sous volume (le rayon moyen indiqué provient cependant de la moyenne réalisée sur tous les SVE). La taille des voxels a été augmentée à 100 nm pour le cermet support pour réduire le temps de calcul.

Quelle que soit la méthode de calcul utilisée (fonction de covariance ou distribution des tailles) le diamètre moyen calculé montre une faible sensibilité à la taille de voxel, étant donné qu'il s'agit d'une propriété volumique. Néanmoins, pour des tailles de voxels supérieures à 200 nm, une augmentation significative est observée sur le diamètre moyen des pores du cermet support. Cet effet est dû à la suppression du réseau fin des pores, au profit du réseau grossier (cf. Fig. 5b et 6). Pour les autres phases, il a été observé qu'une taille de voxel très élevée (~ 400 nm) mène à la fusion des particules voisines, ce qui se traduit par une augmentation du diamètre moyen calculé.

Tortuosité du milieu : dans le cadre de cette étude, il a été montré qu'une taille de voxel inférieure à 100 nm est nécessaire pour calculer correctement les facteurs de tortuosité de la couche fonctionnelle cathodique. Une même condition est requise pour les phases solides du cermet support, tandis qu'une taille de voxel de 200 nm est suffisante pour le facteur de tortuosité de la porosité du cermet support. Notons que ces spécifications sont identiques à celle de la percolation des phases. Par ailleurs, une étude précédente [3] a montré qu'une taille de voxel de 240 nm est suffisante pour déterminer le facteur de tortuosité des pores sur le cermet.

La dépendance du facteur de tortuosité à la taille du voxel s'explique par les différences de distributions de tailles des particules entre les phases [4]. En effet, dans le cermet support, le réseau des pores peut être séparé en un réseau fin et un réseau grossier (cf. Fig. 5b et 6a). Ce dernier est responsable de l'essentiel de la diffusion (les espèces gazeuses empruntant préférentiellement le chemin de moindre résistance, i.e. de section la plus grande) et sa description correcte requiert un niveau de détail inférieur à celui nécessaire au réseau fin. Notons également que l'augmentation de la taille des voxels produit une évolution opposée du facteur de tortuosité des pores du cermet support et de celui des autres phases. En effet, une taille élevée des voxels mène à la suppression du réseau fin des pores du cermet support en laissant relativement intact le réseau grossier (cf. Fig. 6). La suppression de ce réseau fin retire sa contribution à la diffusion, ce qui aboutit en conséquence à une légère surestimation du facteur de tortuosité. Dans les autres phases, le même phénomène de suppression se reproduit à une échelle plus réduite, cependant le phénomène majoritaire observable est celui d'une fusion des particules voisines qui résulte en une section de passage plus grande, et donc à une diminution du facteur de tortuosité.

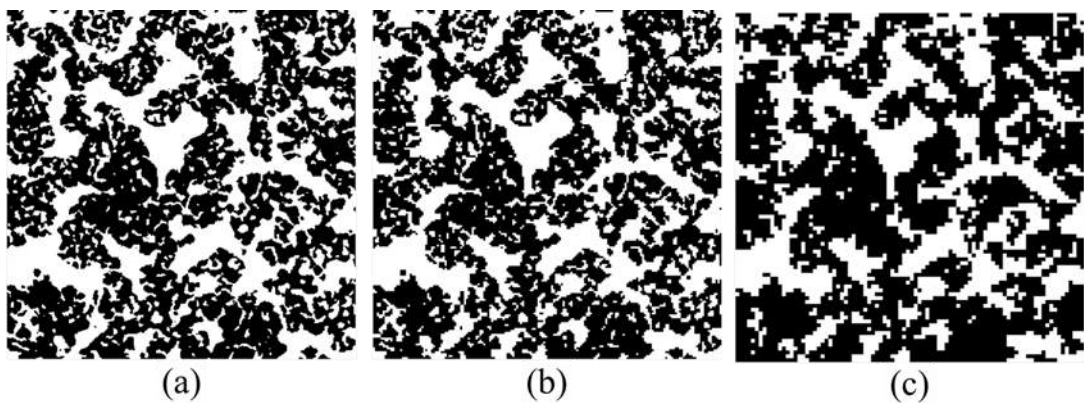


Figure III-6 : Vue dans le plan xy prise au milieu du volume reconstruit du cermet support de l'électrode à hydrogène. Le réseau des pores percolant est affiché en blanc et le complémentaire en noir. Les données sont affichées avec différentes tailles de voxels : (a) 100 nm, (b) 200 nm et (c) 400 nm. Le réseau percolant fin des pores est préservé jusqu'à une taille de voxel de 200 nm tandis qu'il a pratiquement disparu pour une taille de voxel de 400 nm.

A titre d'illustration, les champs de concentration calculés dans le réseau percolant de la zircone yttrée d'un sous-volume de la couche fonctionnelle et dans le réseau percolant de la porosité du volume du cermet support de l'électrode à hydrogène sont illustrés en Fig. III-7. Ceux-ci présentent, sur le pourtour du volume, un gradient suivant l'épaisseur z quasi linéaire.

Les conditions aux limites en concentrations et flux fournissent respectivement une borne inférieure et supérieure au facteur de tortuosité, et encadrent la valeur donnée avec une condition mixte [3]. Par conséquent, l'ensemble des calculs présentés ont été réalisés avec cette dernière condition. Les valeurs obtenues suivant la direction normale aux interfaces (i.e. suivant la direction de diffusion des espèces) sont reportées dans le tableau 1. Le nickel et la zircone yttrée présentent des facteurs de tortuosité plus faibles au sein de la CFC que dans le

CS. Etant donné que la connectivité et la *PSD* de ces phases sont similaires entre les deux couches, cet effet peut s'expliquer par la différence de fraction volumique entre les deux couches. Contrairement aux phases solides de l'électrode à hydrogène, la porosité montre une augmentation conséquente du facteur de tortuosité, de 2.22 dans le CS à 10.15 dans la CFC. Cette différence peut s'expliquer par l'effet conjugué d'une fraction volumique, d'un taux de percolation et d'une taille des particules plus faibles dans la couche fonctionnelle cathodique. Enfin, le facteur de tortuosité élevé calculé sur le LSM de la CFA s'explique par un taux de percolation et une fraction volumique faibles. On note également que les facteurs de tortuosité de cette couche calculés pour les pores et le YSZ sont en très bon accord avec les valeurs reportées par J.R. Wilson et al. [13] pour une électrode LSM-8YSZ présentant les mêmes proportions massiques et une fraction volumique des pores quasi identique (50 % au lieu des 47 % de l'électrode étudiée). En effet, les auteurs ont calculé un facteur de tortuosité de ~ 3.5 pour le YSZ et de ~ 1.6 pour la porosité (ils ne fournissent cependant pas de valeur pour le LSM).

Enfin, en accord avec l'analyse faite à partir des fonctions de covariance, aucune différence significative n'est observée selon la direction étudiée. Seule une légère isotropie transverse est visible dans la couche fonctionnelle cathodique ($\tau_z = 10.15$, $\tau_x = 9.00$ et $\tau_y = 9.28$), qui peut être attribuable à l'évolution suivant l'épaisseur z du taux de percolation de la porosité dans la couche [4].

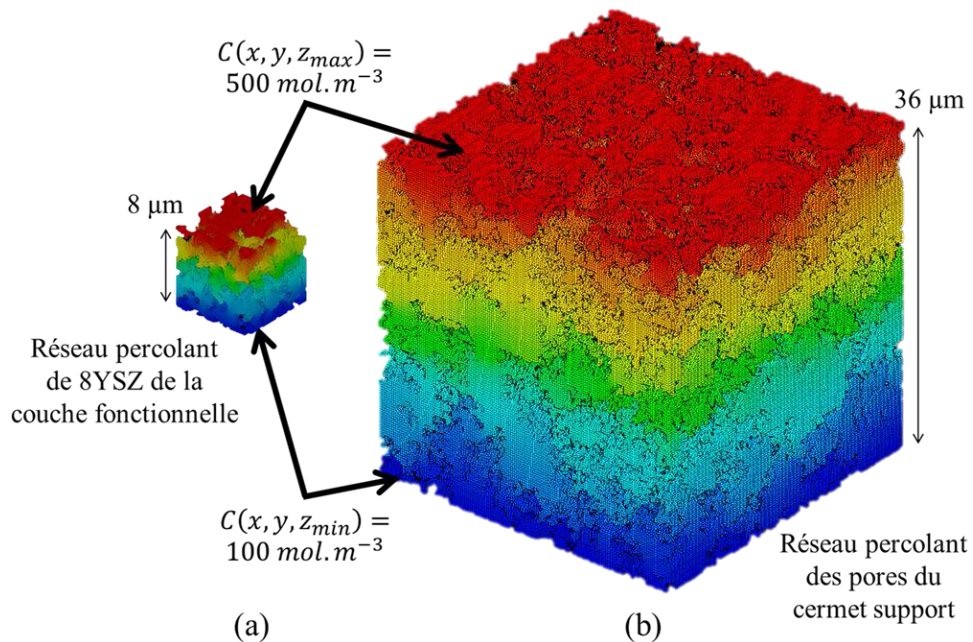


Figure III-7 : Champ de concentration calculé (a) dans le réseau percolant de la zircone yttrée d'un sous-volume de la couche fonctionnelle et (b) dans le réseau percolant de la porosité du volume du cermet support de l'électrode à hydrogène. Deux concentrations C ont été imposées en $z = z_{\min}$ et $z = z_{\max}$ comme conditions aux limites à la simulation. La taille de voxel est de (a) 100 nm et (b) 200 nm.

Tableau III-1 : Propriétés de transport des électrodes de l'électrolyseur. Pour l'électrode à hydrogène, le facteur de tortuosité est calculé avec une taille de voxel de 200 nm pour la porosité dans le cermet support et de 100 nm pour toutes les autres phases. Les autres propriétés de l'électrode sont obtenues avec une taille de voxel de 50 nm. Pour l'électrode à oxygène, toutes les propriétés sont calculées avec une taille de voxel de 60 nm. Les valeurs indiquées pour les deux couches fonctionnelles proviennent de la moyenne obtenues sur des sous volumes (i.e. des SVE. L'écart type absolu est indiqué entre parenthèses pour les couches fonctionnelles).

Propriétés	Phases	Electrode à hydrogène		Electrode à oxygène
		Couche fonctionnelle	Cermet support	Couche fonctionnelle
Fractions volumiques (%)	Pores	22.8 (2.1)	46.6	47.1 (0.01)
	8YSZ	49.0 (1.7)	31.7	26.8 (0.01)
	Ni	28.2 (0.8)	21.7	n/a
	LSM	n/a	n/a	26.1 (0.01)
Taux de percolation (%)	Pores	88.0 (4.3)	99.2	99.9 (1e-3)
	8YSZ	99.7 (8e-2)	99.2	97.9 (0.32)
	Ni	97.1 (1.3)	96.7	n/a
	LSM	n/a	n/a	77.5 (5.45)
Diamètre moyen des particules (µm)	Pores	0.94 (0.35)	2.6	0.67 (0.04)
	8YSZ	0.73 (0.03)	1.1	0.35 (0.00)
	Ni	0.83 (0.06)	1.2	n/a
	LSM	n/a	n/a	0.95 (0.12)
Facteur de tortuosité suivant la direction normale aux interfaces τ_z	Pores	10.15 (2.88)	2.22	1.52 (0.01)
	8YSZ	2.28 (0.33)	3.63	3.67 (0.14)
	Ni	5.50 (0.99)	8.95	n/a
	LSM	n/a	n/a	26.9 (9.47)

1.2.2. Propriétés électrochimiques

Densité de la longueur des lignes de contact triples : les densités totales ξ_{TPBL} et actives ξ_{EATPBL} des TPBs sont indiquées dans le tableau 2. Comme attendue, la CFC présente une densité des TPB actives supérieure à celle du CS ($3.3 \mu\text{m}^{-2}$ contre $2.61 \mu\text{m}^{-2}$). La densité totale trouvée sur la CFC ($4.63 \mu\text{m}^{-2}$) est très proche de celle donnée par J. Joos et al. [8] sur une électrode du même type ($6.79/1.455=4.66 \mu\text{m}^{-2}$). Enfin, la densité des TPB dans la couche fonctionnelle anodique est significativement supérieure à celle de son homologue cathodique en raison d'une taille plus fine des particules (cf. Tableau 1). La densité des TPB totaux de cette électrode est trouvée relativement similaire à celle donnée par P. S. Jørgensen et al. sur une électrode LSM-YSZ ($\xi_{TPBL} = 11.42 \mu\text{m}^{-2}$ [14]).

Notons que la moyenne des ξ_{EATPBL} calculées sur les SVE tend à sous-estimer légèrement la valeur de référence calculée sur le volume entier, en raison d'une accumulation des effets de bords liés à la diminution du taux de percolation sur le pourtour du domaine [4] (cf. § 1.1.2 et tableau 2).

Surface spécifique : les surfaces spécifiques, calculées avec le covariogramme géométrique (cf. Fig. 4a et § II-1.2.1) sont indiquées dans le tableau 2. Comme attendu, la surface spécifique décroît globalement avec l'augmentation du diamètre moyen. Néanmoins, il est important de remarquer qu'il est très difficile d'établir une relation quantitative entre le diamètre moyen et la surface spécifique. En effet, une telle relation dépend d'une hypothèse formulée sur la morphologie des particules [3, 15] : par exemple $S_p = 3/R$ (avec S_p la surface spécifique et R le rayon) pour un milieu constitué de particules sphériques non chevauchantes, ou $S_p = 2/R$ pour un cylindre infini de rayon R . Par ailleurs, idéaliser les particules étudiées en des formes géométriques parfaites (i.e. des sphères, des cylindres etc.) mène à sous-estimer leur surface développée réelle, en raison de leur état de surface potentiellement rugueux.

Tableau III-2 : Propriétés électrochimiques des électrodes de l'électrolyseur. La taille de voxel est de 50 nm pour l'électrode à hydrogène et 60 nm pour l'électrode à oxygène. Les valeurs indiquées pour les deux couches fonctionnelles proviennent de la moyenne obtenues sur des sous volumes (i.e. des SVE. L'écart type absolu est indiqué entre parenthèses pour les couches fonctionnelles). Notons que les densités actives ξ_{EATPBL} des TPBs des couches fonctionnelles ont été également calculées sur le volume entier de la couche (RVE) en plus des sous-volumes (SVE).

Propriétés	Phases	Electrode à hydrogène		Electrode à oxygène
		Couche fonctionnelle	Cermet support	Couche fonctionnelle
ξ_{TPBL} ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$)	n/a	4.63 (0.16)	3.46	13.86 (0.77)
ξ_{EATPBL} ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$)	SVE	3.07 (0.24)	-	8.00 (1.03)
	RVE	3.30	2.61	9.13
Surface spécifique ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$)	Pores	9.09 (0.81)	4.24	9.54 (0.07)
	8YSZ	5.50 (0.12)	6.01	20.1 (0.29)
	Ni	6.54 (0.14)	5.87	n/a
	LSM	n/a	n/a	10.2 (0.22)

1.3. Propriétés pour le modèle thermomécanique

1.3.1. Coefficients thermoélastiques

Dans le modèle thermomécanique développé dans le cadre de ce travail, la couche collectrice a été distinguée de la couche fonctionnelle uniquement pour l'électrode à hydrogène (cf. § II-3.1). Les coefficients thermoélastiques de la CFC n'étant pas connus, ni mesurables par des essais mécaniques classiques de laboratoire, il a été proposé de les déterminer par des calculs d'homogénéisation de la microstructure de la couche (cf. § II-1.3.1). Par ailleurs, afin de vérifier les résultats obtenus, les coefficients du cermet support ont également été calculés pour être comparés ensuite à des valeurs expérimentales obtenues par des mesures de flexion quatre-points au laboratoire. Les coefficients élastiques des matériaux denses utilisés pour le calcul sont ceux à température ambiante [6].

Module de Young et coefficient de Poisson : sur les microstructures d'électrode à hydrogène étudiées, le module de Young présente une sensibilité à la taille de voxel quasi-linéaire [6]. Cette propriété a également été observée sur des structures numériques composées de sphères chevauchantes [16]. Cette évolution provient de l'influence de plusieurs paramètres microstructuraux sur le module de Young. Les valeurs du module dépendent au premier ordre de la porosité et de la composition des phases, mais également de la morphologie précise des phases solides (surfaces de contact, constriction, tortuosité,...) qui induit des effets structuraux (au sens mécanique) particuliers [17, 18]. La diminution de la taille des voxels améliore la description géométrique locale et agit davantage sur cette seconde série de grandeurs, d'où la sensibilité du module de Young constatée par homogénéisation. L'analyse fine de ces effets sort cependant du cadre de cette étude. Elle nécessiterait notamment des capacités de maillage et de calculs numériques qui n'étaient pas disponibles au cours de la thèse. Pour pallier à cette difficulté, il a été proposé de reconduire l'approche de A. P. Roberts et al. [16] qui consiste à étudier la dépendance des valeurs de module avec la taille des voxels puis à extrapoler les valeurs aux faibles tailles de voxels pour obtenir une bonne estimation du module. En revanche, le coefficient de Poisson reste stable sur la gamme de taille de voxel étudiée (de 75 à 300 nm).

Une taille de voxel relativement faible de 100 nm, assurant un compromis acceptable entre temps de calcul et précision, a été retenue pour leur calcul dans les SVE de la CFC. Néanmoins, en raison du temps de calcul prohibitif nécessaire, avec cette résolution, pour déterminer le module de Young dans le large volume du cermet support, il a été proposé de calculer ce paramètre sur une large gamme de taille de voxel (de 250 à 600 nm), puis d'extrapoler la courbe obtenue à 100 nm [6].

Une fois le calcul d'homogénéisation terminée, le tenseur des rigidités équivalent à un milieu homogène A_{ijkl} est connu. Celui-ci, symétrique, est composé de 21 coefficients qui lient les 6 composantes du tenseur des déformations E_{ij} aux 6 composantes du tenseur des contraintes Σ_{ij} (cf. eq. II-9). Dans le cas d'un matériau isotrope, le tenseur des rigidités est

décrit par 2 composants indépendants, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν (cf. Fig. 8b). A titre d'illustration, le tenseur des rigidités calculé sur un SVE de la couche fonctionnelle cathodique est donné en Fig. 8a. La CFC peut raisonnablement être considérée comme isotrope. Dans une moindre mesure, le cermet support peut également l'être [6]¹.

Les coefficients d'élasticité calculés sont affichés dans le tableau 3. Les conditions en déformations homogènes (notées DH) sont connues pour donner des bornes supérieures à la propriété effective étudiée, tandis que les conditions périodiques (méthode des moyennes, notées CP) fournissent des estimations plus proches [7, 9, 10]. Ces propriétés expliquent la différence de valeur obtenue entre les deux méthodes d'homogénéisation (cf. Tableau 3). Le module de Young calculé sur le cermet support avec les conditions périodiques (34 GPa) est cohérent avec la valeur obtenue expérimentalement à l'ambiante avec le même cermet au laboratoire (38 GPa [19]). Notons que cette valeur expérimentale est elle-même proche de celle mesurée par M. Pihlatie et al. [20] sur un cermet poreux similaire (35 GPa). La bonne concordance entre la valeur numérique obtenue par l'homogénéisation de la microstructure et les valeurs expérimentales montre (i) la pertinence de l'approche numérique et (ii) que le volume du cermet support étudié ($36 \times 36 \times 36 \mu m^3$) constitue un VER pour les coefficients d'élasticité.

Le module de Young de la couche fonctionnelle cathodique, obtenue avec la méthode des moyennes, est de 105.3 GPa, soit une rigidité environ 3 fois supérieure à celle du cermet support (cf. Tableau 3). Le module de Young évoluant de manière quasi linéaire avec la taille de voxel, il est possible de mettre à profit cette propriété pour extrapoler les valeurs calculées à une taille de voxel nulle. Dans ce cas, la valeur trouvée est de 92.8 GPa. Notons que cette valeur est trouvée proche de celles issues de mesures expérimentales réalisées sur des échantillons de cermet épais présentant une porosité similaire (98 GPa, [21]), ce qui suggère que 9 SVE de dimensions $8 \times 8 \times 8 \mu m^3$ sont suffisants pour obtenir une bonne statistique sur la CFC. Par ailleurs, la dispersion observée sur la mesure semble imputable à la variation de porosité. En effet, les modules de Young trouvés sur les SVE suivent une évolution quasi-linéaire, sur le domaine étudié, en fonction de la porosité [6] observé également par d'autres auteurs [20, 22].

$$\begin{bmatrix} \Sigma_{xx} \\ \Sigma_{yy} \\ \Sigma_{zz} \\ \Sigma_{yz} \\ \Sigma_{xz} \\ \Sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 121498 & 42217 & 41389 & -771 & -362 & -103 \\ 42217 & 125421 & 42349 & -695 & 17 & 278 \\ 41389 & 42349 & 123323 & -327 & -435 & 349 \\ 771 & -695 & -327 & 80118 & -54 & -200 \\ 362 & 17 & -435 & -54 & 79908 & -193 \\ -103 & 278 & 349 & -200 & -193 & 81266 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{xx} \\ E_{yy} \\ E_{zz} \\ E_{yz} \\ E_{xz} \\ E_{xy} \end{bmatrix}$$

(a)

$$\frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-2\nu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1-2\nu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1-2\nu \end{bmatrix}$$

(b)

Figure III-8 : (a) Tenseur des rigidités issu du calcul d'homogénéisation (méthode de Hill-Mandel en déformations homogènes, cf. § II-1.3.1) sur un sous-volume de la couche fonctionnelle. Les valeurs sont

¹ Le tenseur des rigidités équivalentes du cermet support exhibe une légère isotropie transversale, issue potentiellement du processus de fabrication.

en MPa et la taille de voxel est de 100 nm [6]. (b) Tenseur des rigidités d'un matériau isotrope.

Coefficient de dilatation thermique : contrairement au module de Young, le coefficient de dilatation thermique (ou coefficient d'expansion thermique CET) est très peu sensible à la taille de voxel [6], comme déjà montré par J. Johnson et J. Qu [23]. Cette observation indique clairement que le CET est une propriété volumique très peu sensible aux paramètres morphologiques (constriction, tortuosité, etc...). Les coefficients ont été calculés avec une taille de voxel de 100 nm et sont listés dans le tableau 3. Aucune anisotropie ne se dégage des calculs pour les deux couches de l'électrode à hydrogène. Par ailleurs, les deux couches présentent des valeurs quasi-identiques entre elles, et très proches de celles déduites d'expression analytiques telles qu'une simple loi des mélanges ou depuis le modèle de Turner [6, 24] ou de Kerner [6, 25]¹. Cela implique que le CET des électrodes à hydrogène étudiées dépend exclusivement de la composition volumique des phases (il est utile de rappeler ici que la zircone yttrée et le nickel présentent des coefficients élastiques similaires). La valeur calculée sur le cermet support ($12.3 \times 10^{-6} K^{-1}$) est également très proche de celle déterminée expérimentalement par B. Sun et al. [26] ($12.5 \times 10^{-6} K^{-1}$). La concordance observée entre les valeurs numériques, analytiques et expérimentales implique que, de même que pour les coefficients élastiques, les volumes analysés (RVE et SVE) sont suffisants pour fournir des valeurs correctes.

Tableau III-3 : Coefficients thermoélastiques, du cermet support et de la couche fonctionnelle cathodique, issus de l'homogénéisation de la microstructure. Deux méthodes, celle de Hill-Mandel en déformations homogènes (noté DH), et celle des moyennes reposant sur une condition périodique (noté CP) sont utilisées pour le calcul des coefficients élastiques. Les valeurs indiquées pour la couche fonctionnelle sont les moyennes (accompagnés de l'écart type absolu entre parenthèses) obtenues sur les sous volumes indépendants (i.e. des SVE) [6]. Afin d'être homogène, les valeurs sont données pour une taille de voxel de 100 nm (*¹ valeurs extrapolées à 100 nm, *² valeurs extrapolées à 0 nm).

		Couche fonctionnelle cathodique	Cermet support
Module de Young, E (GPa)	DH	114.4 (11.2)	46* ¹
	CP	105.3 (12.6), 92.8* ²	34* ¹
Coefficient de Poisson, ν	DH	0.26 (1e-3)	0.22
	CP	0.25 (1e-3)	0.21
Coefficient de dilatation thermique, α $\times 10^{-6} K^{-1}$	α_x	12.1 (0.09)	12.27
	α_y	12.1 (0.09)	12.25
	α_z	12.1 (0.09)	12.26
	Moyenne	12.1 (0.09)	12.26 (0.01)

¹ Par exemple, pour le cermet support : $\alpha_{calcul\ num\acute{e}rique} = 12.26 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{loi\ des\ m\acute{e}langes} = 12.45 \times 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{mod\acute{e}le\ de\ Turner} = 12.33 \times 10^{-6} K^{-1}$ et $\alpha_{mod\acute{e}le\ de\ Kerner} = 12.40 \times 10^{-6} K^{-1}$ [6].

Bilan : les microstructures des électrodes ont été analysées sur la base de reconstructions tridimensionnelles obtenues sur le cermet support et les couches fonctionnelles des deux électrodes. Les larges champs de vue des volumes étudiés, plus grands que les volumes élémentaires représentatifs (VER) des couches, assurent aux résultats une représentativité satisfaisante des milieux hétérogènes analysés (cf. § 1.2.1). Par ailleurs, la dimension des voxels de l'image 3D est suffisante pour représenter la distribution des phases au sein des microstructures étudiées avec un niveau de détail satisfaisant. En effet, il a été montré que les résolutions choisies conservent le réseau percolant des phases (cf. Fig. 3) et rendent compte des détails de la microstructure (cf. Fig. 5 et 6).

Au-delà des paramètres contrôlés directement lors de la mise en forme des matériaux (fractions volumique et taille des particules), certaines propriétés dérivent de paramètres d'ordre inférieur. C'est le cas du facteur de tortuosité dont, par exemple, une valeur élevée peut s'expliquer par des particules de petites dimensions ainsi qu'une faible fraction volumique et/ou un taux de percolation faible (cf. § 1.2.1). Notons que plusieurs auteurs ont proposé des relations analytiques [27] ou empiriques [28, 29] pour déterminer le coefficient de diffusion effectif (ou directement le facteur de tortuosité) de milieux hétérogènes à partir de un ou plusieurs paramètres microstructuraux. L'analyse quantitative de ces connections dépasse cependant le cadre de cette étude et n'a pas été mise en œuvre. En effet, celle-ci, pour être précise, nécessite de déterminer des paramètres additionnels tels que la constrictivité [29, 30] et la tortuosité géométrique [29]. Par ailleurs, dans les microstructures complexes telles que celles des électrodes SOEC, il est compliqué de définir et déterminer correctement ces deux paramètres supplémentaires [31].

Notons que l'analyse de la microstructure de l'électrode à hydrogène rend compte du travail d'optimisation réalisé par le fabricant, en vue de la fonction attribuée à chacune des couches la constituant (cf. § I-1.2, [32]). Par exemple, le cermet support, chargé du transport des espèces gazeuses, présente un plus petit facteur de tortuosité des pores que la couche fonctionnelle (cf. Tableau 1). De même, la couche fonctionnelle cathodique, lieu des réactions électrochimiques, dispose d'une plus forte densité active des TPBs que dans le cermet support (cf. Tableau 1).

Enfin, on peut remarquer la bonne concordance des résultats, issus d'outils numériques différents, sur l'isotropie des microstructures d'électrodes étudiées. En effet, les données obtenues sur les tailles de particules (cf. Fig. 4), les facteurs de tortuosité (cf. § 1.2.1), les coefficients élastiques (cf. Fig. 8) ainsi que les coefficients de dilatation thermique (cf. Tableau 3) dénotent tous une forte isotropie des milieux observés.

2. Mesure des propriétés du cermet en vieillissement stationnaire et en cyclage thermique

Parmi les phénomènes intrinsèques au cermet Ni-8YSZ identifiés et pris en compte dans la modélisation thermomécanique (cf. § II-3.2.2), le fluage à température de fonctionnement de l'électrolyseur ainsi que l'évolution de ses propriétés thermoélastiques en cyclage thermique ne sont pas clairement déterminés :

- Le processus de fabrication de la cellule induit des contraintes résiduelles à température ambiante en raison des différences de coefficient de dilatation thermique entre les couches du matériau (cf. § II-3.2.1). En particulier, un fort état de compression bi-axial est imposé à l'électrolyte mince à l'ambiante (~ -530 à -600 MPa), et partiellement réduit à température de fonctionnement de l'électrolyseur [33-35]. Cette contrainte résiduelle tend à protéger l'électrolyte de la fissuration dans le cas où un chargement en traction lui est appliqué ultérieurement. Ce scénario correspond par exemple à la ré-oxydation du cermet support, ou pour se rapprocher de notre étude, à une déformation thermique imposée par les interconnecteurs épais lors d'un cycle thermique. Par conséquent, toute relaxation des contraintes de l'électrolyte induite par le fluage du cermet support est potentiellement dommageable à la robustesse de l'électrolyseur.

Le substrat anodique est un cermet poreux composé de nickel et de zircone yttrée constituée par un dioxyde de zirconium ZrO_2 stabilisé avec 8 % molaire d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 (Ni-8YSZ). Peu d'études ont été dédiées spécifiquement au fluage du cermet Ni-8YSZ. Néanmoins, plusieurs travaux mènent à soupçonner l'existence d'un tel comportement viscoplastique dans ce matériau à température de fonctionnement de l'EVHT. Ainsi, Morales-Rodríguez et al. [36, 37] ont montré que le Ni-3YSZ flue pour des températures comprises entre 900 et 1200°C. Les résultats de Gutierrez-Mora et al. suggèrent un fluage du Ni-8YSZ au-delà de 1000°C [38]. Par ailleurs, une déformation en fluage a été observée, à 800°C pour des contraintes faibles (20-50 MPa), sur des revêtements d'isolation thermique en 8YSZ obtenues par un procédé de dépôt par plasma thermique [39-42]. Notons que ce niveau de contrainte est comparable à celui subit par le cermet support de la cellule à 800°C après refroidissement depuis la température de mise en forme [35]. Ce résultat renforce l'idée d'un possible fluage de l'électrode à hydrogène, même si les microstructures du cermet de la cellule SOEC sont différentes de celles du revêtement d'isolation thermique.

Par conséquent, dans le cadre de cette étude, il a été proposé de déterminer une loi de comportement viscoplastique du cermet Ni-8YSZ [43]. Celle-ci est ensuite implémentée dans le modèle thermomécanique (cf. § II-3.2.1) afin de simuler l'effet du fluage du cermet en fonctionnement stationnaire dans un environnement SRU. La section 2.1 de ce chapitre détaille l'approche utilisée ainsi que les résultats obtenus.

- Les coefficients de dilation thermique des matériaux composants le SRU sont des paramètres essentiels de l'étude du comportement mécanique du SRU en cyclage thermique. En effet, la différence entre les coefficients de dilatation thermique des couches du SRU est à l'origine d'incompatibilités de déformations thermiques lors des cycles thermiques qui induisent des contraintes.

M. Mori et al. [44] ont mis expérimentalement en évidence une augmentation du coefficient de dilatation thermique du cermet Ni-8YSZ en cyclage thermique sous atmosphère réductrice. Les résultats montrent une forte dépendance à la vitesse de montée et descente en température ainsi qu'à la porosité du cermet [44]. La variation la plus forte mesurée (4.56 % en 50 cycles) a été obtenue pour une densité relative du matériau de 75 % et une vitesse de 10°C par minute. Notons par ailleurs que la majeure partie de l'augmentation est concentrée sur les 10 premiers cycles thermiques [44].

Néanmoins, le matériau étudié par les auteurs diffère de celui utilisé au laboratoire, en composition volumique comme en processus de fabrication. Par conséquent, il a été proposé dans le cadre de ce travail de déterminer expérimentalement la variation du coefficient de dilatation thermique pour le cermet de l'étude. La section 2.2 de ce chapitre présente l'approche retenue ainsi que les résultats obtenus.

2.1. Détermination d'une loi de fluage secondaire pour le cermet

2.1.1. Méthodologie de l'étude

Dispositif expérimental : les mesures de fluage ont été réalisées sur un banc d'essai en flexion quatre-points symétrique (cf. Fig. 8). Ce type d'essai est particulièrement bien adapté à la géométrie des cellules de l'électrolyseur (sous forme des plaques minces) [45]. Par rapport à un essai mécanique en traction, celui en flexion présente l'avantage de ne pas nécessiter de mors de fixation. En effet, ceux-ci conduisent souvent lors des essais de traction à des ruptures dans les zones de fixation des éprouvettes.

Les essais ont été menés sur des cermets supports Ni-8YSZ fournis par le centre de recherche FZJ, et identiques à ceux utilisés dans le SRU étudié. Des échantillons rectangulaires de dimensions $7 \times 40 \times 1 \text{ mm}^3$ ont été préparés par découpe au laser (cf. Fig. 8). Les bords des éprouvettes ont été ensuite légèrement polis afin retirer les défauts de surface générés par la découpe de l'échantillon. Préalablement aux essais mécaniques, les échantillons ont été chauffés à 800°C avec une vitesse de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sous atmosphère réductrice (argon hydrogéné à 2 %). Ils ont été maintenus sous ces conditions pendant 48 heures afin de réduire complètement l'oxyde de nickel NiO en Ni. Notons que cette procédure de réduction a été validée par l'analyse en diffraction des rayons X qui a permis d'identifier le spectre du Ni à l'issue de la réduction.

Une fois réduits, les échantillons sont placés dans le banc de test (cf. Fig. 8). Les essais sont réalisés dans un four à atmosphère contrôlée, sous une gamme de températures comprises entre 700 et 850°C (avec une montée en température de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) et sous

atmosphère réductrice (argon hydrogéné à 2 %) pour conserver le cermet dans son état réduit. La charge mécanique $2 \times P$ est ensuite appliquée sur les points d'appuis supérieurs (cf. Fig. 8). Durant la montée en charge initiale, la vitesse de déflexion de la poutre est contrôlée à $300 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. Il a été vérifié que sous ces conditions, le comportement de l'échantillon reste purement élastique et réversible pendant cette étape de chargement initial. La charge est ensuite laissée constante : l'essai de fluage proprement dit débute. La valeur de la charge $2 \times P$ est choisie pour correspondre à la contrainte maximale initiale désirée sur la fibre externe en traction de l'échantillon (i.e. en $x = L/2$ et $y = -h/2$, cf. Fig. 8). La gamme de contrainte maximale initiale étudiée va de 8.5 à 23.0 MPa. Ces niveaux de contraintes ont été évalués par la théorie des poutres [46]. Pendant l'essai de fluage, le déplacement du point central de la poutre (cf. Fig. 8) est enregistré avec un extensomètre à haute température d'une précision de $\pm 0.05 \mu\text{m}$.

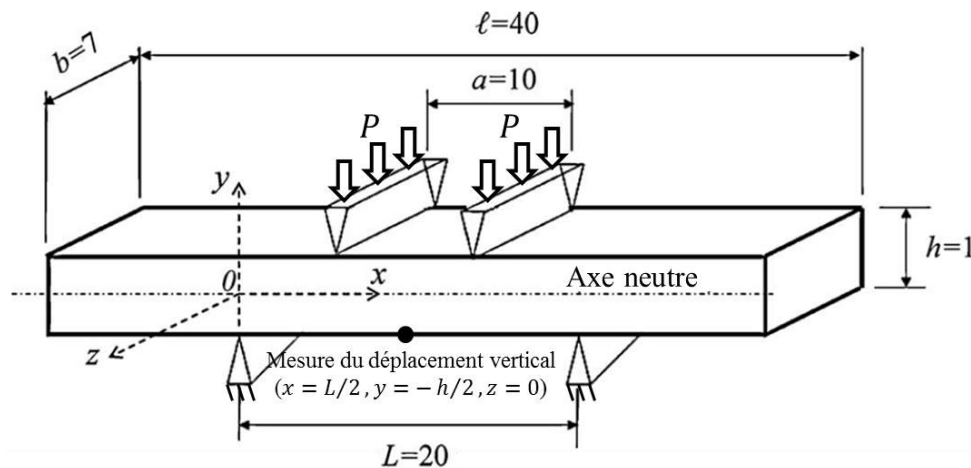


Figure III-8 : Géométrie de l'essai en flexion quatre-points et système de coordonnées utilisé pour la modélisation (les dimensions sont données en mm) [43].

Modélisation analytique et numérique de l'essai : il est important de remarquer que l'essai de fluage en flexion présente plusieurs difficultés dont il faut tenir compte pour exploiter les résultats et identifier une loi de comportement. Premièrement, la contrainte appliquée n'est pas homogène dans l'épaisseur de l'éprouvette, ce qui conduit à étudier la réponse expérimentale du matériau sous un gradient de contrainte. Le traitement des résultats doit donc permettre de fournir l'équivalence avec une réponse sous une contrainte homogène. Deuxièmement, au cours de l'essai la répartition des contraintes évolue dans le temps, ce qui conduit à un pseudo-régime transitoire avant la stabilisation du profil des contraintes. Ce régime pseudo-transitoire de redistribution des contraintes dans l'éprouvette de flexion ne doit pas être confondu avec le phénomène de fluage primaire proprement dit car il peut se produire alors que le régime stationnaire est établi.

Par conséquent, il n'est pas immédiat d'obtenir une relation entre le taux de déformation et le chargement appliqué. Une modélisation analytique et numérique de l'essai

de fluage en flexion quatre-points a été proposée pour prendre en compte ces deux difficultés [43] :

1) La modélisation analytique du test en viscoplasticité est détaillée en annexe 6. Cette modélisation tient compte du gradient de contrainte dans l'épaisseur de l'éprouvette et suppose que les propriétés de fluage du cermet Ni-8YSZ sont les mêmes pour un chargement en compression ou un chargement en traction [41]. Les relations analytiques ont été établies pour un régime stationnaire en considérant un fluage obéissant à une loi de Norton. On rappelle que pour un chargement homogène et uni-axial, cette loi s'exprime par l'équation suivante :

$$\frac{d\varepsilon^{plastique}}{dt} = A \times \sigma^n \quad \text{avec} \quad A = B \times \exp\left(\frac{-Q_f}{R \times T}\right) \quad (\text{III} - 1)$$

Où n est l'exposant des contraintes, Q_f l'énergie d'activation et B une constante dépendante de la microstructure du matériau. La modélisation analytique du test permet d'aboutir à la relation reliant la flèche mesurée y au chargement appliqué P en fonction des paramètres A et n à identifier :

$$\ln\left(\frac{dy_{x=L/2}}{dt}\right) = n \times \ln(P) + \ln(A^*) + \Gamma(n, \text{géométrie}) \quad (\text{III} - 2)$$

Où $A^* = A$ en contraintes planes et $A^* = A \times (3/4)^{\frac{n+1}{2}}$ en déformations planes. L'équation précédente permet d'identifier directement les paramètres A et n à partir des courbes expérimentales (sur la partie en fluage secondaire). Le détail de la modélisation analytique est disponible en annexe 6.

2) Un ensemble de simulations par Eléments Finis de l'essai a été effectué en 3D afin de déterminer les domaines de validité et d'applicabilité de l'approche analytique. Le détail de ces simulations n'est pas donné dans ce document mais le lecteur peut les trouver en référence [43]. Tout d'abord, les simulations ont montré que la barrette de cermet testée en flexion 4-points présente un comportement largement dominé par les conditions de planéité des contraintes (la pondération est de 93 % pour les contraintes planes et de 7 % pour les déformations planes). Par conséquent, le paramètre A de la loi de Norton a été déterminé par le barycentre suivant :

$$A = 0.93 \times A^{CP} + 0.07 \times A^{DP} \quad (\text{III} - 3)$$

Où A^{CP} correspond au paramètre A identifié sur les mesures expérimentales par l'équation (2) dans l'hypothèse des contraintes planes et A^{DP} correspond au paramètre A identifié dans l'hypothèse des déformations planes.

Par ailleurs, la modélisation analytique précédente a été effectuée en supposant un état stationnaire des contraintes. En réalité, même si le matériau répond à une loi de type Norton (fluage secondaire stationnaire en uni-axial), les contraintes peuvent évoluer dans le temps

lors du test de fluage-flexion. Néanmoins, les simulations numériques ont montré que le temps de stabilisation des contraintes restait inférieur à environ 34 heures. Par conséquent, l'identification de la loi a été effectuée au-delà de la 34^{ème} heure de test pour un état de contrainte stabilisé.

2.1.2. Résultats et discussion

Identification de la loi de fluage : les évolutions de la déflexion de la poutre, $\Delta y_{x=L/2}$, issues des essais fluage à 800°C sont affichées en Fig. 9. Les échantillons présentent une déformation significative même pour un faible chargement appliqué. Un régime transitoire est clairement observable pour des temps d'essai inférieurs à 20 heures et peut être raisonnablement attribué au fluage primaire. Ce régime est suivi d'un régime caractérisé par une pente quasi-constante, correspondant au fluage secondaire. Pour une contrainte appliquée maximale de 20 MPa, il a été observé une accélération brutale de la déflexion, menant à la rupture de l'échantillon après une dizaine d'heures d'essai (i.e. du fluage tertiaire). L'échelle de temps représentatifs des essais est de 100 heures. Cette valeur est largement au-dessus du temps de stabilisation des contraintes (34 heures) déterminée par la modélisation numérique (cf. § 2.1.1) et autorise donc l'identification des paramètres de la loi de fluage. Des essais à 800°C et 750°C ont permis d'évaluer le coefficient pré-exponentiel A et le coefficient puissance n de la loi de fluage : $A^{T=800^\circ C} = 2.64 \times 10^{-11} s^{-1} MPa^{-1.7}$, $n^{T=800^\circ C} = 1.7$ et $A^{T=750^\circ C} = 7.2 \times 10^{-11} s^{-1} MPa^{-1.7}$, $n^{T=750^\circ C} = 1.1$. La valeur du coefficient n proche de l'unité suggère que le fluage du cermet Ni-8YSZ est associé à un mécanisme impliquant un processus diffusionnel. Notons que des essais réalisés sur le cermet dans son état oxydé ont mis en évidence l'absence de comportement viscoplastique, à 800°C sous atmosphère oxydante et avec une charge $2 \times P = 9.3 N$ ($\sigma_x^{max,t=0} = 20 MPa$) [43].

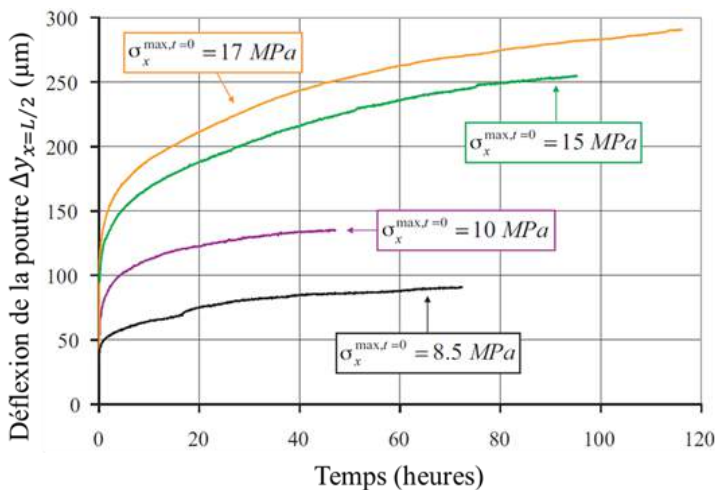


Figure III-9 : Illustration des déflexions de la poutre tracées en fonction du temps à 800°C. Les niveaux de contraintes indiqués correspondent à la valeur de contrainte maximale σ_x à la fin de la charge élastique [43].

L'effet de la température sur la déflexion de la poutre, pour un même niveau de contrainte appliquée, est illustré en Fig. 10a. Les échantillons ont été soumis à des températures allant de 700 à 850°C. Notons que l'échantillon testé à 850°C a rompu après un temps de fluage d'environ 95 heures. Ce temps d'essai est néanmoins suffisant pour identifier

une vitesse de déflexion stabilisée. Celles-ci sont tracées en fonction de l'inverse de la température en Fig. 10b. La linéarité observée dans le système d'axes choisi indique une évolution qui suit une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation déduite pour le mécanisme de fluage du cermet Ni-8YSZ, pour la gamme de température entre 700 et 850°C est $Q_f = 115 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [43].

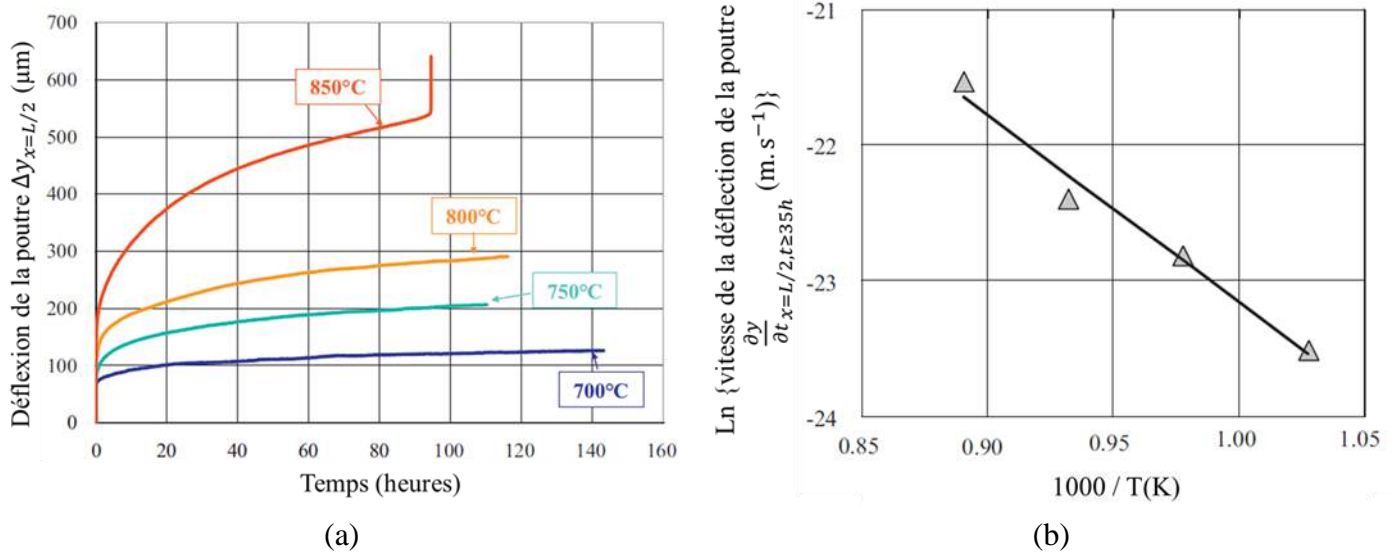


Figure III-10 : (a) Effet de la température sur le comportement en fluage du cermet Ni-8YSZ. Les données ont été mesurées pour un niveau de température compris entre 700 et 850°C sous une charge appliquée $2 \times P = 8 \text{ N}$ ($\sigma_x^{max, t=0} = 17 \text{ MPa}$). (b) Vitesse de déflexion stationnaire de la poutre tracé en fonction de l'inverse de la température en coordonnée logarithmique [43].

Discussion sur le mécanisme de fluage du cermet : les phases solides constituant le cermet Ni-8YSZ présentent toutes deux un réseau percolant (cf. Tableau 1). Par ailleurs, des observations par microscopie électronique à balayage ont montré l'absence de fissures internes dans les échantillons après les essais de fluage. Par conséquent, le fluage du cermet Ni-8YSZ peut être contrôlée par la phase Ni, ou la phase 8YSZ, ou les deux. Dans le but de les départager, le taux de déformation plastique a été calculé pour chacune des phases. Pour ce faire, des lois de fluage adaptées à chaque phase ont été utilisées [43]. Ces lois sont basées sur des mécanismes diffusionnels à travers le volume des grains cristallographiques (fluage de type Nabarro-Herring) et le long des frontières de grains (fluage de type Coble). La contrainte locale appliquée au squelette des deux phases a été déterminée selon un modèle géométrique simple [37, 47] et estimée comme étant identique dans chaque phase. Les taux de déformation plastique ainsi calculés sont comparés à ceux mesurés expérimentalement sur le cermet Ni-8YSZ (cf. Fig. 11). Le taux de déformation du nickel est trouvé supérieur de plusieurs ordres de grandeur à celui du cermet support : ce résultat indique que la phase nickel ne limite pas la déformation plastique du cermet. A l'inverse, le taux de déformation de la zircone yttrée est du même ordre de grandeur que celui du cermet. En conséquence, il semble que la céramique 8YSZ contrôle le comportement en fluage du cermet. Notons que le taux de déformation

plastique calculé sur la 8YSZ est cohérent avec les mesures de taux de déformation plastique de D. Zhu et al. [39] sur des revêtements d'isolation thermique en 8YSZ obtenus par pulvérisation par plasma (cf. Fig. 11). Enfin, Morales-Rodríguez et al. [36, 37] ont également déduit, pour un cermet Ni-3YSZ, que la déformation en fluage du composite est piloté par le squelette de zircone yttrée.

L'énergie d'activation du fluage du cermet Ni-8YSZ déterminée dans ce travail ($115 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est trouvée significativement inférieure à celles mesurées sur des échantillons monolithiques de 8YSZ ($309\text{-}460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [48, 49]). Au contraire, elle est trouvée proche de celles mesurées sur des revêtements poreux de 8YSZ et 7YSZ, obtenus par pulvérisation par plasma ($104\text{-}190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [40, 41, 50, 51]). Les auteurs [40, 50] ont proposé une explication à cette faible énergie d'activation : le fluage des revêtements poreux 8YSZ obtenus par pulvérisation par plasma pour une température inférieure à 1100°C serait contrôlé par la diffusion en surface des ions Zr^{4+} (les composants les plus lents à diffuser dans le composant) tandis qu'une diffusion en volume serait dominante pour de plus hautes températures. Ce mécanisme peut raisonnablement être étendu au cermet Ni-8YSZ étudié dans ce travail, étant donné que les énergies d'activation sont similaires. Par ailleurs, cette conclusion est cohérente avec les travaux de K. A. Erk et al. [52]. Les auteurs ont montré que la diffusion en surface des ions Zr^{4+} est le mécanisme de transport de masse dominant dans la zircone yttrée pour des températures inférieures à 1000°C (tandis que la diffusion en volume devient active et prépondérante pour des températures plus élevées).

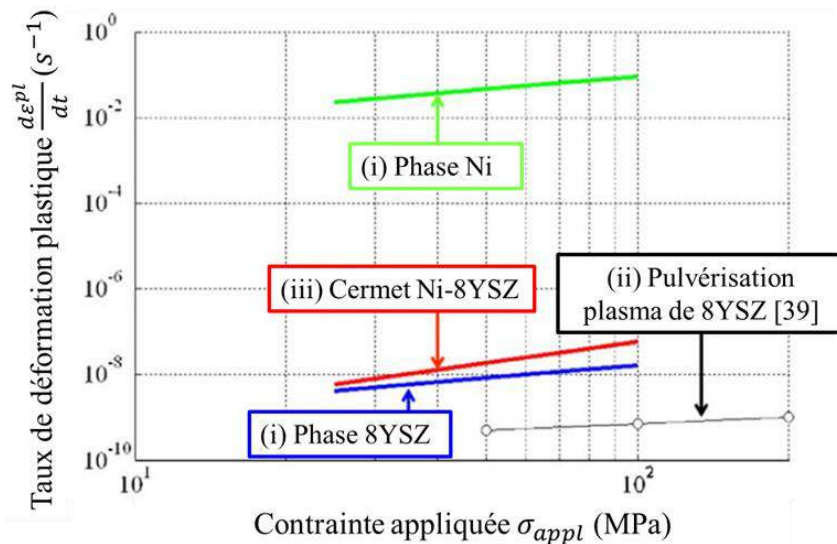


Figure III-11 : Taux de fluage tracés en fonction de la contrainte appliquée pour (i) la phase nickel et la zircone yttrée déduites de lois de fluage basées sur des processus diffusionnels [43], (ii) un revêtement d'isolation thermique en 8YSZ obtenus par pulvérisation par plasma [39] et (iii) le cermet Ni-8YSZ depuis les mesures expérimentales de ce travail [43].

2.2. Evolution du coefficient de dilatation thermique du cermet en cyclage thermique

2.2.1. Approche utilisée et dispositif expérimental

Un matériau multicouche se courbe sous l'effet d'une variation de température. Ce phénomène bien connu s'explique par les incompatibilités des déformations thermiques dues aux différences de coefficients de dilatation thermique entre les couches du matériau. Le modèle analytique introduit dans le chapitre II (cf. § II-3.4 et annexe 5) permet de calculer la courbure d'un matériau multicouche soumis à une variation de température. Appliqué à une cellule d'électrolyseur, ce modèle permet de relier une évolution relative de la courbure à celle du coefficient de dilatation thermique de l'électrode à hydrogène, toutes les autres propriétés étant considérées constantes.

Il a été proposé dans le cadre de ce travail de mesurer expérimentalement la courbure d'une demi-cellule¹ SOEC à l'état de référence et après plusieurs cycles thermiques. La demi-cellule utilisée pour les mesures correspond à celle de l'étude et a été fournie par le centre de recherche FZJ. Celle-ci est circulaire et présente un diamètre de 56 mm. Dans un premier temps, le cermet a été réduit dans un four à 800°C sous atmosphère réductrice. La procédure de réduction est la même que celle décrite en § 2.1.1. Une fois cette étape terminée, l'échantillon est sorti du four et l'état de surface est observé avec un microscope à mise au point infini. Cet instrument permet de reconstruire une image 3D à partir d'images 2D capturées entre le point focal le plus bas et le plus haut : les parties de chaque image déterminées dans le plan focal sont ensuite compilées pour produire l'image 3D. Cette méthode permet ainsi d'avoir accès à la différence de profondeur entre tous les points de la surface analysée. Notons que le profil des déformations de la cellule étant théoriquement axisymétrique, il n'est pas nécessaire d'analyser la surface entière de l'échantillon. Par conséquent, seuls deux lignes perpendiculaires passant par le centre de l'échantillon ont été analysées afin de réduire le temps d'acquisition. Par ailleurs, ces lignes de mesure ont été marquées pour s'assurer que les observations successives soient réalisées toujours au même endroit. Une fois la mesure de référence effectuée, l'échantillon est replacé dans le four est subit plusieurs cycles thermiques. Ceux-ci sont réalisés sous atmosphère réductrice, avec pour température haute et basse respectivement 800°C et la température ambiante. Un palier à température haute d'une heure est appliqué et la vitesse de montée en température est de 5°C.min⁻¹. Il a été proposé de mesurer l'état de surface de la demi-cellule après 14 et 29 cycles thermiques compte tenu de l'évolution rapide déjà mentionnée et qui a été observée par M. Mori et al. au cours des 10 premiers cycles [44].

A partir des profils ainsi mesurés, la courbure de l'échantillon est obtenue en idéalisant le profil à un arc de cercle (cf. Fig. 11). Le modèle analytique est ensuite utilisé pour déterminer l'évolution du coefficient de dilatation thermique de l'électrode à hydrogène à

¹ Le terme demi-cellule désigne un matériau constitué uniquement de l'électrode à hydrogène et de l'électrolyte.

partir de celle de la courbure. Notons qu'une évolution commune au cermet support et à la couche fonctionnelle cathodique a été considérée.

2.2.2. Résultats et discussion

Le rayon de courbure ξ de la demi-cellule à l'état de référence, mesuré dans ce travail, est de 94.6 cm. Cette valeur est trouvée légèrement inférieure avec celle reportée par J. Laurencin et al. (105.3 cm, [19]) sur un échantillon similaire. Une diminution significative du rayon de courbure en cyclage thermique a été observée : $\xi = 88.3$ et $\xi = 90.0$ cm, respectivement après 14 et 29 cycles thermiques (cf. Fig. 12). Cependant, l'écart type calculé sur plusieurs lignes de mesures pour le même état d'observation de la demi-cellule est de 2.7 cm. Par conséquent, il n'est pas possible de distinguer une différence de courbure de l'échantillon mesuré après 14 et 29 cycles thermiques.

L'évolution du rayon de courbure avant et après cycles thermiques correspond, une fois introduite dans le modèle analytique, à une variation du coefficient de dilatation thermique du cermet Ni-8YSZ de +1.42 %. Cette variation est cohérente avec celle mesurée par B. Sun et al. [26] par dilatométrie sur des demi-cellules FZJ. En effet, les auteurs ont mesuré une augmentation du coefficient de dilatation thermique du cermet de 12.53 à $12.89 \times 10^{-6} K^{-1}$ (soit +2.87 %) après 30 cycles thermiques réalisés dans des conditions proches (températures allant de 20 à 900°C avec une rampe de $2.5^\circ C \cdot min^{-1}$ et un palier à température haute d'une heure, sous atmosphère réductrice). Ces variations sont néanmoins inférieures à la plus forte reportée par M. Mori et al. (+ 4.56 % en 50 cycles [44]). Les auteurs ont montré expérimentalement que ces différences s'expliquent principalement par des porosités du cermet et par des vitesses de montée et descente en température différentes [44]. Par ailleurs, la faible disparité observée entre les valeurs obtenues après 14 et 29 cycles thermiques rejoint les résultats de M. Mori et al. [44]. En effet, les auteurs ont constaté sur leurs échantillons de cermet (de composition et de processus de fabrication différent de ceux fournis par le centre de recherche FZJ) une évolution du coefficient de dilatation thermique du cermet principalement concentrée sur les dix premiers cycles thermiques [44].

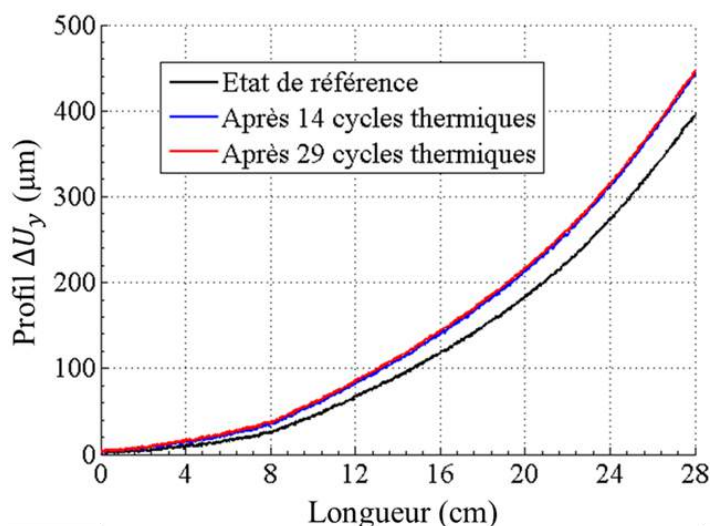


Figure III-12 : Exemple de demi-profil mesuré au microscope à mise au point infini sur une ligne passant par le centre de l'échantillon, côté électrolyte. La résolution verticale est de 0.4 μm .

Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer l'augmentation du coefficient de dilatation thermique du cermet lors des cycles thermiques :

- M. Mori et al. [44] suggère que cette évolution proviendrait de la génération de microfissures dans le squelette de zircone yttrée lors des cycles thermiques, en raison des incompatibilités de déformations thermiques entre les phases 8YSZ et Ni. En effet, on rappelle ici que le coefficient de dilatation du Ni est bien plus important que celui de la zircone yttrée ($\alpha_{8YSZ} = 10.8 \times 10^{-6} K^{-1} \ll \alpha_{Ni} = 16.9 \times 10^{-6} K^{-1}$). Cette différence de coefficient de dilation induit des contraintes locales au cours du refroidissement du composite susceptible d'endommager le squelette en zircone yttrée (céramique présentant un comportement fragile à la rupture). Suivant ce raisonnement, la fissuration du squelette de zircone diminue sa rigidité et entraîne une augmentation du coefficient de dilatation thermique du cermet selon le modèle de Kerner [25]. Notons que ce mécanisme d'endommagement est cohérent avec la dépendance observée par M. Mori et al. [44] de la variation du CET avec la rampe en température [44]. En effet, une vitesse de montée et descente en température élevée réduit la fenêtre de temps dans laquelle les phases solides du cermet, qui sont dans leur domaine de comportement viscoplastique, peuvent fluer. Ce raisonnement s'applique plus particulièrement à la phase Ni du cermet qui flue très rapidement aux températures les plus hautes (cf. Fig. 11). Par conséquent, lors d'une montée ou descente en température rapide, la relaxation des contraintes locales par la viscoplasticité des matériaux est alors moindre que dans le cas d'une rampe en température faible. Le niveau de contrainte atteint est donc maximisé, et est susceptible de provoquer un état de fissuration plus important dans le squelette de zircone.

Ce mécanisme d'endommagement est également cohérent avec la dépendance observée par M. Mori et al. [44] de la variation du CET avec la porosité du cermet. En effet, Il a été observé que des niveaux de porosité importants de l'électrode limitent l'augmentation de son CET au cours des cycles thermiques. Les auteurs suggèrent que les pores autorisent la dilatation thermique des particules de nickel. En accommodant ainsi la dilatation importante du Ni par rapport à la zircone yttrée, la forte porosité limiterait en conséquence le niveau des contraintes locales, et préviendrait la fissuration du squelette en céramique.

- Le deuxième mécanisme proposé est celui de la ré-agglomération du nickel en cyclage thermique, observé par Y. Guan et al. [53]¹. Ce phénomène aboutit, pour la phase Ni, à une augmentation de la taille des particules [53]. Cette modification de la microstructure du cermet serait à l'origine de l'évolution de son CET. Les résultats de Y. Guan et al. montrent que l'augmentation de la taille des particules ralentit fortement à partir de six cycles thermiques [53]. Cette observation est cohérente avec l'évolution du coefficient de dilatation thermique, concentrée sur les dix premiers cycles, mesurée dans cette étude et par M. Mori et al. [44].

¹ La ré-agglomération du nickel a également été observé en vieillissement stationnaire [54].

La contribution respective de ces deux mécanismes à l'évolution du coefficient de dilatation thermique en cyclage thermique n'est pas encore définie. L'analyse de la microstructure d'échantillons de cermet soumis à plusieurs cycles thermiques permettrait de les départager. Notons enfin que d'autres mécanismes sont proposés pour expliquer l'augmentation du coefficient de dilatation thermique du cermet lors des cycles thermiques, comme la recristallisation des grains de nickel en compression [55].

3. Conclusion

Ce troisième chapitre a été dédié à la présentation des études menées afin de déterminer les paramètres matériaux nécessaires aux modélisations thermoélectrochimiques et thermomécanique. Pour ce faire, des reconstructions tridimensionnelles ont été obtenues pour quantifier les propriétés des deux électrodes. Les volumes analysés, que ce soit pour les couches fonctionnelles ou pour le support de cellule, présentent une dimension suffisante pour être statistiquement représentatifs des milieux étudiés. Par ailleurs, il a été montré que la résolution des images initiales est suffisante pour déterminer les propriétés électrochimiques ou thermomécaniques des électrodes. Contrairement à la microstructure fine des couches fonctionnelles, le support de cellule présente une taille caractéristique de la microstructure qui nécessite des reconstructions présentant un large champ de vue uniquement accessible par la méthode d'holotomographie. Par conséquent, l'analyse des reconstructions du support obtenues par cette technique a permis d'obtenir pour la première fois ses propriétés de microstructure (facteurs de tortuosité de chacune des phases, PSDs, TPBIs, etc...). La mise en œuvre des méthodes d'homogénéisation mécanique sur les reconstructions 3D a également permis d'obtenir des données originales sur les couches fonctionnelles de l'électrode H₂.

Des paramètres ne nécessitant pas une analyse complexe de la microstructure des électrodes ont été obtenus par des essais mécaniques classiques de laboratoire, décrits dans ce chapitre. Le comportement viscoplastique du cermet a été étudié par des essais de fluage en flexion quatre-points menés à la température de fonctionnement de l'électrolyseur et sous atmosphère réductrice. Il a été montré que le cermet dans son état réduit présente un comportement viscoplastique pour des températures supérieures à 700°C et sous un niveau de contrainte comparable à celui effectivement subit dans la cellule. L'analyse des courbes expérimentales par une modélisation du test a permis d'identifier pour la première fois les paramètres d'une loi de fluage de type « Norton » pour le cermet. L'analyse des résultats semble montrer que la déformation viscoplastique de l'électrode est avant tout contrôlée par la déformation de la phase céramique du composite. Enfin, une augmentation significative du coefficient de dilatation thermique du cermet en cyclage thermique a été mise en évidence par des mesures de rayon de courbure de la cellule.

L'ensemble de ces données est à présent introduit dans les modèles afin de calculer la réponse thermoélectrochimique d'un EVHT en fonctionnement sous courant (chapitre IV), et

la réponse mécanique de la structure du SRU au cours d'un cycle de fonctionnement normal (chapitre V). Cette modélisation numérique a pour but de dégager les points de fonctionnements optimaux de l'EVHT et d'étudier la robustesse mécanique du SRU.

4. Références bibliographiques

- [1] J. Villanova, J. Laurencin, P. Cloetens, P. Bleuet, G. Delette, H. Suhonen, F. Usseglio-Viretta, 3D phase mapping of solid oxide fuel cell YSZ/Ni cermet at the nanoscale by holographic X-ray nanotomography, *Journal of Power Sources*, 2013, 243, pp. 841-849.
- [2] J. Villanova, P. Cloetens, H. Suhonen, J. Laurencin, F. Usseglio-Viretta, E. Lay, G. Delette, P. Bleuet, D. Jauffrès, D. Roussel, A. Z. Lichtner, C. L. Martin, Multi-scale 3D imaging of absorbing porous materials for solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Science*, 2014, 49, pp. 5626–5634.
- [3] J. Laurencin, R. Quey, G. Delette, H. Suhonen, P. Cloetens, P. Bleuet, Characterisation of Solid Oxide Fuel Cell Ni-8YSZ substrate by synchrotron X-ray nano-tomography: from 3D reconstruction to microstructure quantification, *Journal of Power Sources*, 2012, 198, pp. 182– 189.
- [4] F. Usseglio-Viretta, J. Laurencin, G. Delette, J. Villanova, P. Cloetens, D. Leguillon, Quantitative microstructure characterization of a Ni/YSZ bi-layer coupled with simulated electrode polarisation, *Journal of Power Sources*, 2014, 256, pp. 394-403.
- [5] A. Montani, Supported by FCH JU through SOFCLife project, grant agreement n°256885
- [6] G. Delette, J. Laurencin, F. Usseglio-Viretta, J. Villanova, P. Bleuet, E. Lay-Grindler, T. Le Bihan, Thermo-elastic properties of SOFC/SOEC electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, pp. 12379-12391.
- [7] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, D. Jeulin, Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach, *International Journal of Solids and Structures*, 2003, 40, pp. 3647–3679.
- [8] J. Joos, M. Ender, I. Rotscholl, N. H. Menzler, E. Ivers-Tiffée, Quantification of double-layer Ni/YSZ fuel cell anodes from focused ion beam tomography data, *Journal of Power Sources*, 2014, 246, pp. 819-830.
- [9] C. Huet, Application of variational concepts to size effects in elastic heterogeneous bodies, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1990, 38 (6), pp. 813-841.
- [10] S. Hazanov, C. Huet, Order relationships for boundary conditions effect in heterogeneous bodies smaller than the representative volume, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1994, 42 (12), pp. 1995- 2011.
- [11] C. Metcalfe, O. Kesler, T. Rivard, F. Gitzhofer, N. Abatzoglou, Connected Three-Phase Boundary Length Evaluation in Modeled Sintered Composite Solid Oxide Fuel Cell Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157 (9), pp. B1326-B1335.
- [12] L. Holzer, B. Münch, B. Iwanschitz, M. Cantoni, Th. Hocker, Th. Graule, Quantitative relationships between composition, particle size, triple phase boundary length and surface area in nickel-cermet anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 7076– 7089.
- [13] J. R. Wilson, J. S. Cronin, A. T. Duong, S. Rukes, H.-Y. Chen, K. Thornton, D. R. Mumm, S. Barnett, Effect of composition of (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃–Y₂O₃-stabilized ZrO₂) cathodes: Correlating three-dimensional microstructure and polarization resistance, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, pp. 1829–1840.
- [14] P. S. Jørgensen, K. Yakal-Kremski, J. Wilson, J. R. Bowen, S. Barnett, On the accuracy of triple phase boundary lengths calculated from tomographic image data, *Journal of Power Sources*, 2014, 261, pp. 198-205.
- [15] K.S.W. Sing, in: G.D. Parfitt, K.S.W. Sing (Eds.), *Characterization of Powder Surfaces*, Academic Press, 1976.
- [16] A. P. Roberts, E. J. Garboczi, Elastic Properties of Model Porous Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83 (12), pp. 3041–3048.
- [17] X. Liu, C. L. Martin, D. Bouvard, S. Di Iorio, J. Laurencin, G. Delette, Strength of highly porous ceramic electrodes, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94 (10), pp. 3500–3508
- [18] X. Liu, C. L. Martin, G. Delette, D. Bouvard, Elasticity and strength of partially sintered ceramics, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2010, 58 (6), pp. 829–842.
- [19] J. Laurencin, V. Roche, C. Jaboutian, I. Kieffer, J. Mougin, M.C. Steil, Ni-8YSZ cermet re-oxidation of anode supported solid oxide fuel cell: From kinetics measurements to mechanical damage prediction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 (17), pp. 12557–12573.

- [20] M. Pihlatie, A. Kaiser, M. Mogensen, Mechanical properties of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29, pp. 1657–1664.
- [21] A. Nakajo, J. Kuebler, A. Faes, U. F. Vogt, H. J. Schindler, L.-K. Chiang, S. Modena, J. Van Herle, T. Hocker, Compilation of mechanical properties for the structural analysis of solid oxide fuel cell stacks. Constitutive materials of anode-supported cells, *Ceramics International*, 2012, 38, pp. 3907–3927.
- [22] M. Radovic, E. Lara-Curzio, Elastic Properties of Nickel-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells as a Function of the Fraction of Reduced NiO, *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87 (12), pp. 2242–2246.
- [23] J. Johnson, J. Qu, Effective modulus and coefficient of thermal expansion of Ni-YSZ porous cermets, *Journal of Power Sources*, 2008, 181, pp. 85–92.
- [24] P. S. Turner, Thermal-Expansion Stresses in Reinforced Plastics, Part of the *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1946, Research Paper BP 1745 Vol. 37, pp. 239–250.
- [25] E. H. Kerner, The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media, *Proceedings of the Physical Society*, 1956, 69 (8), pp. 808–813.
- [26] B. Sun, R. A. Rudkin, A. Atkinson, Effect of Thermal Cycling on Residual Stress and Curvature of Anode-Supported SOFCs, *Fuel Cells*, 2006, 9 (6), pp. 805–813.
- [27] P.-Y. Lanfrey, Z. V. Kuzeljevic, M. P. Dudukovic, Tortuosity model for fixed beds randomly packed with identical particles, *Chemical Engineering Science*, 2010, 65 (5), pp. 1891–1896.
- [28] L. Holzer, D. Wiedenmann, B. Münch, L. Keller, M. Prestat, Ph. Gasser, I. Robertson, B. Grobety, The influence of constrictivity on the effective transport properties of porous layers in electrolysis and fuel cells, *J. Mater. Sci.*, 48 (2013) 2934–2952.
- [29] A. Berbei, B. Nucci, C. Nicoletta, Microstructural modelling for prediction of transport properties and electrochemical performance in SOFC composite electrodes, *Chemical Engineering Science*, 101 (2013) 175–190.
- [30] J. M. Zalc, S. C. Reyes, E. Iglesia, Monte-Carlo simulations of surface and gas phase diffusion in complex porous structures, *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, pp. 4605–4617.
- [31] J. Laurencin, J. Mougins, Chapter 3 – High Temperature Steam Electrolysis, in *Hydrogen production by electrolysis*, edited by A. Godula-Jopek, Wiley, 2015, in Press.
- [32] N. H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H. P. Buchkremer, D. Stöver, Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Science*, 2010, 45, pp. 3109–3135.
- [33] W. Fischer, J. Malzbender, G. Blass, R.W. Steinbrech, Residual stresses in planar solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2005, 150, pp. 73–77.
- [34] J. Malzbender, W. Fischer, R.W. Steinbrech, Studies of residual stresses in planar solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2008, 182, pp. 594–598.
- [35] J. Laurencin, G. Delette, F. Lefebvre-Joud, M. Dupeux, A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: Case of the planar cell configuration, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, pp. 1857–1869.
- [36] A. Morales-Rodríguez, A. Bravo-León, A. Domínguez-Rodríguez, S. López-Esteban, J. S. Moya, M. Jiménez-Melendo, High-temperature mechanical properties of zirconia/nickel composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23, pp. 2849–2856.
- [37] A. Morales-Rodríguez, A. Bravo-León, A. Domínguez-Rodríguez, Jiménez-Melendo, High-Temperature Plastic Behavior of TZP-Ni Cermets, *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91 (2), pp. 500–507.
- [38] F. Gutierrez-Mora, J.M. Ralph, J.L. Routbort, High-temperature mechanical properties of anode-supported bilayers, *Solid State Ionics*, 2002, 149, pp. 177–184.
- [39] D. Zhu, R. A. Miller, Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 1998, 108–109, pp. 114–120.
- [40] D. Zhu, R. A. Miller, Determination of creep behaviour of thermal barrier coatings under laser imposed temperature and stress gradients, 1997, NASA technical memorandum 113169, ARL-TR-1565.
- [41] R. Soltani, T. W. Coyle, J. Mostaghimi, Creep Behavior of Plasma-Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coatings, *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (9), pp. 2873–2878.
- [42] M. Ahrens, S. Lampenscherf, R. Vaßen, D. Stöver, Sintering and Creep Processes in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2004, 13, pp. 432–442.
- [43] J. Laurencin, G. Delette, [F. Usseglio-Viretta](#), [S. Di Iorio](#), Creep behaviour of porous SOFC electrodes: Measurement and application to Ni-8YSZ cermets, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31, pp. 1741–1752.
- [44] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa, Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145 (4), pp. 1374–1381.

- [45] A. Selçuk, A. Atkinson, Strength and Toughness of Tape-Cast Yttria-Stabilized Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83 (8), pp. 2029–2035.
- [46] W. C. Young, R. G. Budynas, Roark's Formulas for Stress and Strain, 7^{ème} edition, McGraw-Hill, 2002, p. 126.
- [47] R. W. Rice, Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property–porosity relations, *Journal of Materials Science*, 1993, 28, pp. 2187–2190.
- [48] A. H. Chokshi, Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia, *Scripta Materialia*, 2003, 48, pp. 791–796.
- [49] A. Lakki, R. Herzog, M. Weller, H. Schubert, C. Reetz, O. Görke, M. Kilo, G. Borchardt, Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of ZrO_2 -8 mol% Y_2O_3 polycrystals, *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20, pp. 285–296.
- [50] E. Withey, C. Petorak, R. Trice, G. Dickinson, T. Taylor, Design of 7 wt.% Y_2O_3 - ZrO_2 /mullite plasma-sprayed composite coatings for increased creep resistance, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27, pp. 4675–4683.
- [51] G. Thurn, G. A. Schneider, F. Aldinger, High-temperature deformation of plasma-sprayed ZrO_2 , thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering*, 1997, A233, pp. 176–182.
- [52] K. A. Erk, C. Deschaseaux, R. W. Trice, Grain-Boundary Grooving of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings, *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 (5), pp. 1673–1678.
- [53] Y. Guan, Y. Gong, W. Li, J. Gelb, L. Zhang, G. Liu, X. Zhang, X. Song, C. Xia, Y. Xiong, H. Wang, Z. Wu, Y. Tian, Quantitative analysis of micro structural and conductivity evolution of Ni-YSZ anodes during thermal cycling based on nano-computed tomography, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 10601–10605.
- [54] E. Lay-Grindler, J. Laurencin, J. Villanova, P. Cloetens, P. Bleuet, A. Mansuy, J. Mougín, G. Delette, Degradation study by 3D reconstruction of a nickeyttria stabilized zirconia cathode after high temperature steam electrolysis operation, *Journal of Power Sources*, 2014, 269, pp. 927–936.
- [55] M. Hasegawa, H. Fukutomi, Microstructural Study on Dynamic Recrystallization and Texture Formation in Pure Nickel, *Materials Transactions*, 2002, 43 (5), pp. 1183–1190.

CHAPITRE IV

Analyse de la réponse thermique et électrochimique de l'électrolyseur

1. ANALYSE DU FONCTIONNEMENT DES ELECTRODES.....	123
1.1. Electrode à hydrogène	123
1.1.1. Calage de la constante cinétique d'oxydation du transfert de charge à 800°C.	123
1.1.2. Délocalisation de la réaction d'électrode et détermination de l'épaisseur de la couche active ..	125
1.1.3. Energie d'activation apparente de l'électrode H ₂ pour le macro-modèle	126
1.2. Electrode à oxygène	127
1.2.1. Calage de la constante cinétique d'oxydation du transfert de charge à 800 °C.	127
1.2.2. Energie d'activation apparente de l'électrode O ₂ pour le macro-modèle	128
2. ANALYSE DU FONCTIONNEMENT EN EMPILEMENT	128
2.1. Eléments de validation expérimentale de la modélisation thermoélectrochimique	129
2.2. Comparaison fonctionnement isotherme / empilement.....	130
2.3. Cartographies de fonctionnement	134
2.3.1. Réponse électrochimique de l'électrolyseur.....	135
2.3.2. Réponse thermique de l'électrolyseur	137
2.3.3. Zone de fonctionnement optimal de l'électrolyseur.....	140
3. CONCLUSION.....	141
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	142

Chapitre IV

Analyse de la réponse thermique et électrochimique de l'électrolyseur

Un des objectifs du travail de thèse consiste à déterminer les performances électrochimiques de l'électrolyseur en fonctionnement dans son état de référence. Pour ce faire, il a été proposé de simuler la réponse thermoélectrochimique de l'électrolyseur en couplant une modélisation « microscopique » à l'échelle des électrodes à une modélisation « macroscopique » à l'échelle de l'électrolyseur. On rappelle ici que tous ces modèles ont été présentés dans le second paragraphe du chapitre II (cf. II-2).

Le modèle « microscopique » autorise un niveau de détail et de compréhension des phénomènes mis en jeu dans la réaction électrochimique, inaccessible à une échelle de description supérieure. Néanmoins, il requiert des données relatives à la microstructure des électrodes. Ces paramètres microstructuraux, obtenus par des techniques de reconstruction (cf. § I-3.2.1) et d'analyse (cf. § II-1) tridimensionnelle des électrodes, sont fournis dans le premier paragraphe du chapitre III (cf. III-1). Une fois ces paramètres introduits dans le modèle microscopique, celui-ci permet de calculer les courbes de polarisation de chaque électrode. Ces courbes sont ensuite utilisées pour déterminer le courant d'échange « apparent » surfacique i_0 de chaque électrode, englobant ainsi la cinétique électrochimique et la microstructure relatives aux deux couches actives de la cellule. Ces deux paramètres (calculés pour l'anode et la cathode) servent de lien entre les deux échelles de modélisation : ils sont donc indispensables à l'exécution du modèle « macroscopique ». La première partie de ce chapitre est ainsi consacrée à l'analyse du fonctionnement des électrodes à hydrogène et à oxygène pour la cellule d'électrolyse étudiée.

Le modèle « macroscopique » permet de calculer la réponse thermoélectrochimique d'une cellule d'électrolyseur placée dans un environnement SRU au centre d'un empilement. Dans le cadre de cette étude, il est utilisé pour simuler le fonctionnement du SRU. Pour ce faire, des cartographies de température, taux de conversion de l'eau en hydrogène, densité de courant et production d'hydrogène ont été calculées en fonction du niveau de polarisation des cellules et du débit de vapeur introduit dans l'empilement. L'analyse de ces informations a pour but de définir une zone de fonctionnement optimal de l'électrolyseur. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à ces simulations effectuées à l'échelle « macroscopique ».

1. Analyse du fonctionnement des électrodes

Cette analyse est réalisée en introduisant dans le modèle microscopique les données issues de l'analyse microstructurale des électrodes. Il reste néanmoins, à ce stade de l'étude, un paramètre inconnu : la constante cinétique d'oxydation du transfert de charge k_{ox} (cf. § II-2.1.2). Par conséquent, en préalable à l'exploitation du modèle, ce terme est déterminé en le calant sur des valeurs connues du courant d'échange apparent i_0 des électrodes à $T = 800$ °C. Une fois cette première étape réalisée, les surtensions d'électrodes peuvent être calculées à plusieurs niveaux de température, et les valeurs associées du courant d'échange déduites via la détermination d'une énergie d'activation apparente de l'électrode. Enfin, pour l'électrode à hydrogène, la zone de délocalisation des réactions électrochimiques a été analysée afin de vérifier si la réaction peut s'étendre au-delà de la couche fonctionnelle jusque dans le support Ni-8YSZ (notons qu'une analyse similaire a déjà été réalisée par E. Lay-Grindler et al. [1] pour une électrode à oxygène LSM-3YSZ).

1.1. Electrode à hydrogène

1.1.1. Calage de la constante cinétique d'oxydation du transfert de charge à 800°C.

Dans le modèle microscopique présenté au chapitre II-2.1, les termes sources électroniques $j(z)$ sont liés à la vitesse de la réaction électrochimique $v(z)$ (cf. eq. II-23). Aucune valeur n'a pu être trouvée dans la littérature pour la constante cinétique du transfert de charge liée à une cathode Ni-8YSZ fonctionnant en électrolyse de l'eau (cf. terme k_{ox} de l'équation II-24). Le transfert de charge étant thermiquement activé, ce paramètre est exprimé sous la forme d'une loi d'Arrhenius [2] :

$$k_{ox} = k_0^{ox} \times \exp\left(-\frac{\Delta H_{ox}}{R \times T}\right) \quad (IV - 1)$$

Avec ΔH_{ox} l'énergie d'activation pour le transfert de charge et k_0^{ox} le facteur pré-exponentiel. La valeur de l'énergie d'activation retenue est la même que celle connue en mode SOFC ($\Delta H_{ox} = 201 \times 10^3 J.mol^{-1}$ [3]). Cependant, il a été proposé de caler la valeur du terme pré-exponentielle de telle sorte que le courant d'échange apparent de l'électrode i_0 (déduit de la courbe de polarisation $\tilde{\eta} = f(i)$ obtenue avec le modèle microscopique) soit égal à 537 mA.cm⁻² à $T = 800$ °C. En effet, cette valeur a été expérimentalement déterminée par J. Aicart et al. [4] sur une cellule identique à celle étudiée ici (i.e. une cellule « FZJ » issue du même lot de fabrication que celle analysée au chapitre précédent) opérant en électrolyse de l'eau (i.e. en mode SOEC). On rappelle ici que le courant d'échange apparent i_0 est associé à la surtension dite d'activation de l'électrode $\eta_{act}^{electrode}$ exprimée par l'équation suivante (cf. eq. II-30) :

$$\eta_{act}^{electrode} = \frac{R \times T}{F} \times \sinh^{-1}\left(\frac{|i|}{2 \times i_0^{electrode}(T)}\right) \quad (IV - 2)$$

Cette équation est utilisée par le modèle « macroscopique » et permet donc de calculer ces surtensions d'activation qui tiennent compte des pertes électriques liées à l'ensemble des processus qui limitent la cinétique électrochimique dans la couche active (excepté pour la diffusion des gaz associée aux surtensions de concentration). Par conséquent, pour des courants suffisamment faibles où la diffusion des gaz n'est pas limitante, les surtensions de concentration deviennent négligeables et la surtension totale de l'électrode $\eta^{electrochem}$ calculée par le modèle « microscopique » doit être égale à la surtension d'activation η^{act} [5, 6].

La méthodologie retenue pour déterminer le facteur pré-exponentiel k_0^{ox} a donc été la suivante : la surtension d'activation est calculée avec l'équation (IV-2) sur une gamme de faibles densités de courant (i.e. $|i_e| < 0.6 \text{ A.cm}^{-2}$), à $T = 800 \text{ °C}$ et pour le coefficient d'échange apparent connu à cette température ($i_0 = 537 \text{ mA.cm}^{-2}$ [4]). Dans les mêmes conditions, la surtension totale de l'électrode $\eta^{electrochem}$ est calculée avec le modèle « microscopique » (cf. § II-2.1.3) en tenant compte des données issues de l'analyse de la microstructure de l'électrode à hydrogène (cf. Tableau III-1 et 2). La valeur de k_0^{ox} est optimisée de telle sorte à réduire l'écart entre les courbes $\eta^{electrochem} = f(i)$ et $\eta^{act} = f(i)$.

Comme illustré en Fig. 1, une bonne concordance entre la surtension totale d'électrode et la surtension d'activation est obtenue pour une valeur de k_0^{ox} égale à $29 \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$ [7]. Notons que, même à la plus haute densité de courant, la chute de pression partielle de la vapeur d'eau au travers de l'électrode reste faible, indiquant que la surtension liée à la diffusion des gaz est négligeable ($\Delta P_{H_2O} = 0.02$ à $i_e = -0.5 \text{ A.cm}^{-2}$). Ce résultat est cohérent avec des études précédentes [5, 6] qui ont montré que la surtension de concentration (due à un appauvrissement ou à un enrichissement des espèces aux interfaces électrochimiques) pour des cellules classiques à électrodes supports ne devient significative que pour des densités de courant élevées ($|i_e| > 1 \text{ A.cm}^{-2}$).

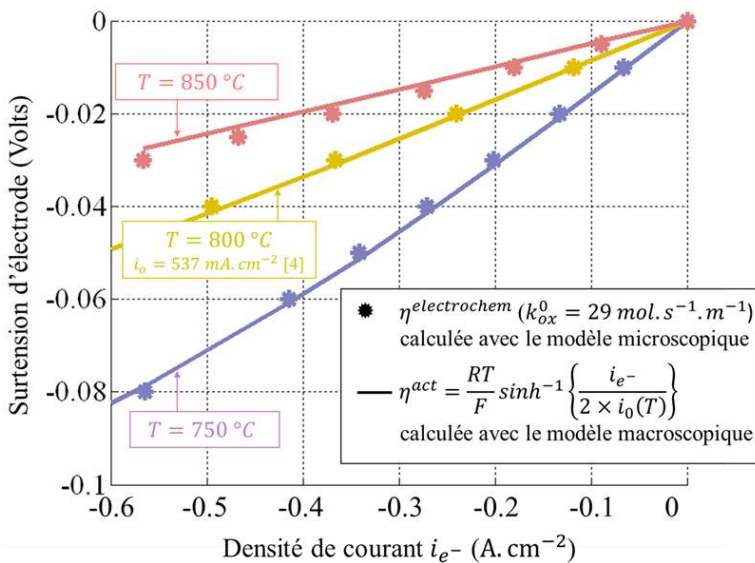


Figure IV-1 : Surtensions d'électrode calculées pour l'électrode à hydrogène (cermet Ni-8YSZ bi-couche) calculées avec le modèle microscopique et l'expression des surtensions d'activation utilisée dans le modèle macroscopique sous une gamme de courant où la diffusion n'est pas limitante. La composition des gaz dans le canal est de 10 % de H_2 et 90 % de H_2O . Les données issues de l'analyse de la microstructure sont utilisées pour les simulations du modèle microscopique [7].

1.1.2. Délocalisation de la réaction d'électrode et détermination de l'épaisseur de la couche active

L'ensemble des paramètres nécessaires à l'exécution du modèle microscopique de l'électrode à hydrogène est à présent connu. En conséquence, il est possible d'utiliser cet outil numérique pour analyser les mécanismes de fonctionnement de l'électrode H_2 . Il est proposé ici d'étudier le profil de la réaction électrochimique dans la couche fonctionnelle mais également d'évaluer son extension éventuelle dans le support Ni-8YSZ. Ce type original d'étude est rendu possible par la connaissance des données microstructurales du support de cellule.

Pour ce faire, les termes sources électroniques $j(z)$ ont été calculés selon l'épaisseur z de l'électrode à hydrogène (cf. Fig. 2 [7]). On rappelle que la simulation tient compte des différences microstructurales entre la couche fonctionnelle cathodique et celle du cermet support (cf. Tableau III-1 et 2). Il apparaît clairement en Fig. 2 que la réaction électrochimique intervient majoritairement dans la CFC tandis qu'elle ne s'étend que très faiblement dans le substrat cathodique. Ce résultat peut s'expliquer par deux phénomènes :

- Le premier est la difficulté des ions O^{2-} à diffuser sur une longue distance dans la couche fonctionnelle cathodique [1] ce qui explique la chute observée des termes sources dans la CFC (cf. Fig. 2). En effet, à 10 μm de l'interface avec l'électrolyte, le taux de la réaction électrochimique n'est plus que d'environ 5% par rapport à sa valeur maximale obtenue à l'interface avec l'électrolyte (i.e. à $z = 0$). Cela signifie que, pour la microstructure étudiée, la délocalisation de la réaction électrochimique au-delà d'une couche active de 10 μm d'épaisseur est très limitée.
- Le deuxième phénomène est attribué à la faible activité électrochimique intrinsèque du cermet support à cause de sa microstructure grossière. En effet, la densité des lignes de contact triples électrochimiquement actives (ξ_{EATPBL}) est significativement plus faible dans le cermet support que dans la CFC : $\xi_{EATPBL}^{CS}/\xi_{EATPBL}^{CFC} = 0.80$ (cf. Tableau III-2). Par ailleurs, le rapport entre la fraction volumique et le facteur de tortuosité de la phase ionique est nettement plus faible dans le support de cellule que dans la couche fonctionnelle : $\varepsilon_{YSZ}^{CS}/\tau_{YSZ}^{CS} = 0.087$ et $\varepsilon_{YSZ}^{CFC}/\tau_{YSZ}^{CFC} = 0.215$ (cf. Tableau III-1). Ce rapport, qui intervient dans le calcul de la conductivité effective de la phase ionique (cf. eq. II-16), indique que la mobilité des ions O^{2-} à travers la structure de zircone yttrée du cermet support est très limitée.

Cette analyse montre que la délocalisation de la réaction électrochimique dans le cermet support est très faible et peut être négligée. En conséquence, la dimension de la couche active peut être approximativement fixée égale à celle de la couche fonctionnelle. Ce résultat dénote que la microstructure de la cellule FZJ est optimisée de telle sorte que la majeure partie de la réaction électrochimique intervient uniquement dans la couche fonctionnelle.

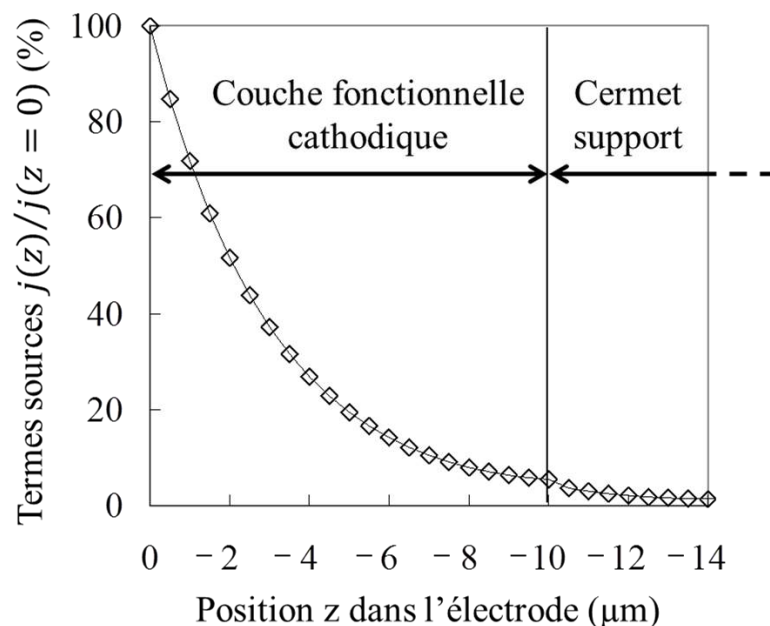


Figure IV-2 : Délocalisation de la réaction électrochimique au sein de la cathode bicouche Ni-8YSZ. La composition des gaz est de 10 % de H_2 et 90 % de H_2O , la température de fonctionnement est $800^\circ C$ et la surtension d'électrode est de 0.02 Volts. La simulation utilise les données de la microstructure présentées dans le chapitre III (cf. Tableau III-1 et 2). Le système d'axe est le même que celui de la figure II-9 (i.e. interface avec l'électrolyte positionnée en $z = 0$) [7].

1.1.3. Energie d'activation apparente de l'électrode H_2 pour le macro-modèle

Le courant d'échange de l'électrode i_o tient compte de l'ensemble du processus électrochimique dans la couche active (cf. § II-2.2.3). Celui-ci étant thermiquement activé, l'expression du courant d'échange peut s'écrire suivant une loi d'Arrhenius [2] :

$$i_o(T) = i_{o0} \times \exp\left(-\frac{E_a}{R \times T}\right) \quad (IV - 3)$$

Avec E_a l'énergie d'activation « apparente » de l'électrode. Malgré son importance manifeste, aucune étude à ce jour n'a été dédiée spécifiquement à sa détermination pour une électrode Ni-8YSZ en polarisation cathodique. Afin d'obtenir sa valeur, la surtension totale de l'électrode $\eta^{electrochem}$ a été calculée avec le modèle « microscopique » pour deux températures supplémentaires : à $T = 750^\circ C$ et $T = 850^\circ C$ (cf. Fig. 1). Comme précédemment, les simulations ont été menées sous une gamme de courant où la diffusion n'est pas limitante. Les courbes de polarisation obtenues $\eta^{electrochem} = f(i)$ ont été ensuite ajustées par l'expression de la surtension d'activation (IV-2) pour en déterminer les courants d'échanges apparents à $750^\circ C$ et $850^\circ C$ (cf. Fig. 1). Le résultat de ces ajustements est montré en Fig. 1. Connaissant les courants d'échanges aux trois températures étudiées, une énergie d'activation de l'électrode de $E_a = 120.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été déterminée en utilisant l'équation (IV-3) [7].

Cette valeur englobe l'ensemble des énergies d'activation associées à des phénomènes thermiquement activés contrôlant la réaction électrochimique. Notons qu'elle est en accord avec celles reportées par P. Costamaga et K. Honegger ($E_a = 120$ et 140 kJ.mol^{-1} pour un cermet Ni-8YSZ fonctionnant en mode SOFC sous hydrogène à 800°C , obtenues à partir de deux empilements différents de cellules [8]).

Sous les faibles niveaux de courant étudiés, il est attendu que la réponse de l'électrode soit principalement gouvernée par la cinétique de la réaction électrochimique et par le transport des ions O^{2-} dans la structure de la couche active [1]. Néanmoins, ce travail montre que l'énergie d'activation de l'électrode n'est pas une simple combinaison de l'énergie d'activation de ces deux phénomènes pour l'électrode Ni-8YSZ (201 kJ.mol^{-1} pour le transfert de charge et 83 kJ.mol^{-1} pour la conduction ionique). Un tel résultat démontre l'utilité des modèles travaillant à l'échelle microscopique avec un haut niveau de détail.

Par ailleurs, l'énergie d'activation calculée dénote un fort effet de la température sur le courant d'échange de l'électrode. En effet, celui-ci est calculé égal à 0.51 et 1.82 fois sa valeur à 800°C pour respectivement $T = 750^\circ\text{C}$ et $T = 850^\circ\text{C}$. L'augmentation du courant d'échange avec la température mène à une diminution de la surtension d'activation comme illustré en Fig. 1, et donc à une augmentation significative des performances électrochimiques de la cellule.

1.2. Electrode à oxygène

1.2.1. Calage de la constante cinétique d'oxydation du transfert de charge à 800°C .

De même que pour l'électrode à hydrogène (cf. § 1.1.1), il manque au modèle microscopique de l'électrode à oxygène LSM-YSZ la connaissance de la constante cinétique d'oxydation du transfert de charge pour être pleinement exploité. Afin de la déterminer, la même démarche employée pour l'électrode H_2 a été utilisée (cf. § 1.1.1).

La surtension d'activation η^{act} est tout d'abord calculée sachant que la valeur du courant d'échange de cette électrode est connue à 800°C ($i_o = 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ [4]). La courbe obtenue $\eta^{act} = f(i)$ est ensuite ajustée par les surtensions $\eta^{electrochem}$ calculées par le modèle « microscopique ». Pour ce faire, les simulations sont effectuées avec les paramètres microstructuraux de l'anode LSM-8YSZ (cf. Tableau III-1 et 2) et avec une énergie d'activation pour le transfert de charge connue ($\Delta H_{ox} = 294 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$ [1]). Comme illustré en Fig. 3, la meilleure concordance entre la surtension d'activation calculée par la relation (IV-2) et la surtension d'électrode calculée par le modèle « microscopique » est obtenue pour une valeur du facteur pré-exponentiel k_0^{ox} égale à $12.0 \times 10^3 \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Notons que la surtension liée à la diffusion des gaz reste négligeable même à fort courant grâce à la faible épaisseur de l'anode étudiée (géométrie à cathode support).

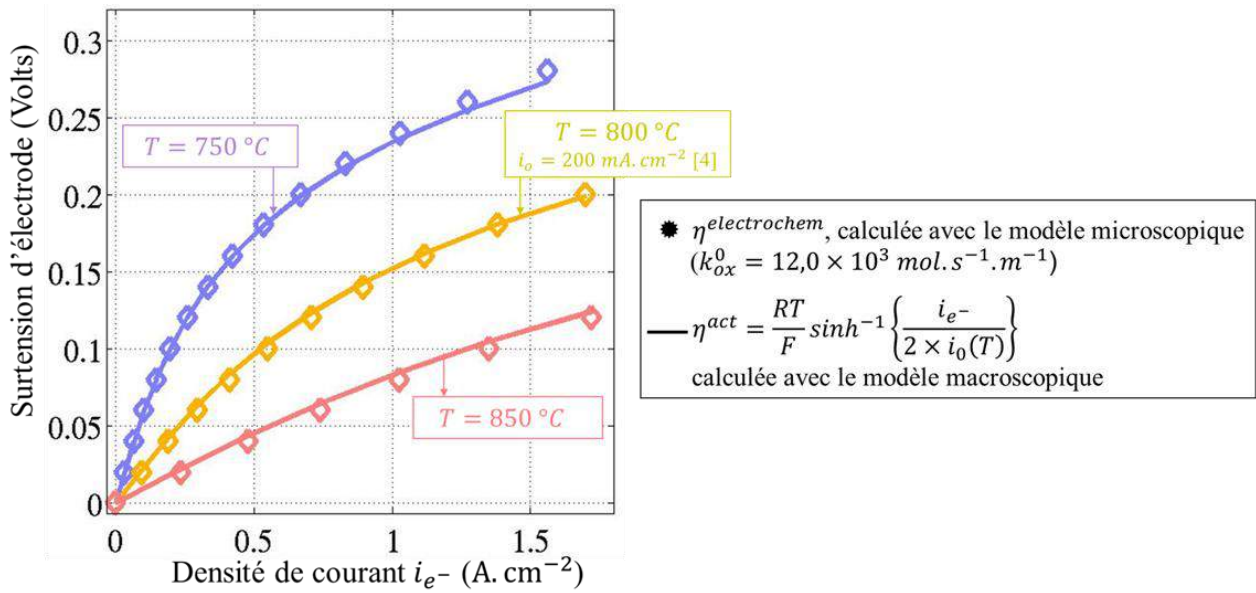


Figure IV-3 : Surtensions d'électrode calculées pour l'anode LSM-8YSZ, calculées avec le modèle microscopique et l'expression des surtensions d'activation utilisée dans le modèle macroscopique sous une gamme de courant où la diffusion n'est pas limitante. La composition des gaz dans le canal correspond à de l'air. Les données issues de l'analyse de la microstructure sont utilisées pour les simulations du modèle microscopique.

1.2.2. Energie d'activation apparente de l'électrode O₂ pour le macro-modèle

La démarche pour déterminer l'énergie d'activation apparente de l'électrode à oxygène est la même que celle employée pour l'électrode à hydrogène (cf. § 1.1.3). La surtension de l'électrode $\eta^{electrochem}$ a été calculée par le modèle « microscopique » pour deux températures supplémentaires : $T = 750\text{ °C}$ et $T = 850\text{ °C}$ (cf. Fig. 3). Les points simulés ont été ajustés par la relation $\eta^{act} = f(i)$ (cf. eq. IV-2) pour en déduire les courants d'échanges apparents à ces deux températures (cf. Fig. 3). Connaissant ces courants d'échange à 750, 800 et 850°C, on en déduit une énergie d'activation de 190 kJ.mol^{-1} .

L'effet thermique sur le courant d'échange est encore plus marqué sur l'électrode à oxygène que sur celle à hydrogène. En effet, celui-ci est calculé égal à 0.35 et 2.58 fois sa valeur à 800 °C pour respectivement $T = 750\text{ °C}$ et $T = 850\text{ °C}$.

2. Analyse du fonctionnement en empilement

Le courant d'échange « apparent » i_0 de chacune des électrodes a été déterminé avec l'utilisation du modèle microscopique dans la première partie de ce chapitre. Ce paramètre essentiel sert de lien entre les modélisations électrochimiques à l'échelle « microscopique » et « macroscopique » (cf. § II-2.3). Sa valeur connue, le travail se poursuit à l'échelle de description supérieure, c'est-à-dire à celle d'un SRU monté au centre d'un empilement. Pour ce faire, le modèle macroscopique est utilisé. En préalable à sa pleine exploitation, une

validation expérimentale de la modélisation électrochimique est présentée. Dans un second temps, l'influence de la température sur la réponse thermoélectrochimique du SRU est étudiée, en comparant les résultats issus de la modélisation selon qu'une condition isotherme soit imposée ou non au SRU. Notons que cette étude revient à comparer les performances d'une cellule seule à celle d'un SRU monté dans un empilement (cf. § 2.2). Enfin, les points de fonctionnements thermoélectrochimiques optimaux de l'électrolyseur, qui correspondent à un des objectifs du travail de thèse (cf. § I-3.1), sont déterminés via l'établissement de plusieurs cartographies de fonctionnement. On rappelle que la géométrie du modèle macroscopique est présentée dans le chapitre II (cf. Fig. II-11). Les dimensions géométriques sont indiquées dans le tableau 1 plus loin dans ce chapitre.

2.1. Eléments de validation expérimentale de la modélisation thermoélectrochimique

L'objectif de cette partie est de présenter une validation expérimentale du modèle thermoélectrochimique introduit au chapitre II. Pour ce faire, une cellule commerciale FZJ, identique à celle dont la microstructure a été étudiée (cf. § III-1) a été testée à 800°C en mode d'électrolyse (cf. Fig. 4). La composition des gaz a été choisie de sorte qu'à haut niveau de courant, la surtension de concentration devienne majoritaire (le taux de conversion de la vapeur atteint 92 % à 1.5 V, cf. Fig. 4). Ainsi, une large gamme de valeurs de surtensions est représentée dans l'essai. Par ailleurs, afin de limiter les variations de température et maintenir une température uniforme, le flux d'air du côté anodique a été fixé à une valeur deux fois égale à celle imposée du côté cathodique. Une variation maximale de $\pm 2^\circ\text{C}$ a ainsi été mesurée par les thermocouples placés proche de la cellule. L'essai peut donc être considéré comme isotherme. Une faible résistance de contact de la cellule a été mesurée par spectroscopie d'impédance à courant nul ($0.1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ [4]), ce qui signifie que les contacts électriques entre la cellule et les collecteurs de courant sont satisfaisants. Par ailleurs, la valeur de tension mesurée à courant nul (i.e. $U_{i=0}$, la tension en circuit ouvert ou tension d'équilibre) est conforme à la valeur théorique prédite par la loi de Nernst (cf. eq. II-29). Ce résultat indique une bonne étanchéité des gaz entre les compartiments anodique et cathodique.

La courbe de polarisation a été simulée par le modèle macroscopique dans les mêmes conditions opératoires que l'expérience ($T = 800^\circ\text{C}$, composition et débit des gaz indiqués en Fig. 4), puis comparée à la courbe expérimentale (cf. Fig. 4). Les simulations ont été effectuées en utilisant les données de microstructure déterminées pour le support de cellule. Le courant d'échange apparent de l'électrode à oxygène a été fixé à $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (une valeur généralement retenue pour les électrodes LSM-YSZ opérant sous air à 800°C [4]) tandis que celui de la cathode est laissé libre. Ce paramètre a été ajusté en minimisant l'écart, par la méthode des moindres carrés, entre la courbe simulée et celle mesurée, pour les faibles densités de courant et faibles taux de conversion de la vapeur d'eau (i.e. dans le domaine de fonctionnement où la surtension d'activation est dominante). Un courant d'échange égal à $537 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a été ajusté en moyennant plusieurs valeurs obtenues pour différents débits et

compositions des gaz [4, 9]. Cette valeur est trouvée très proche de celle généralement reportée dans la littérature pour une électrode Ni-8YSZ opérant en électrolyse de l'eau à 800°C (530 mA.cm⁻² [5, 10-12]).

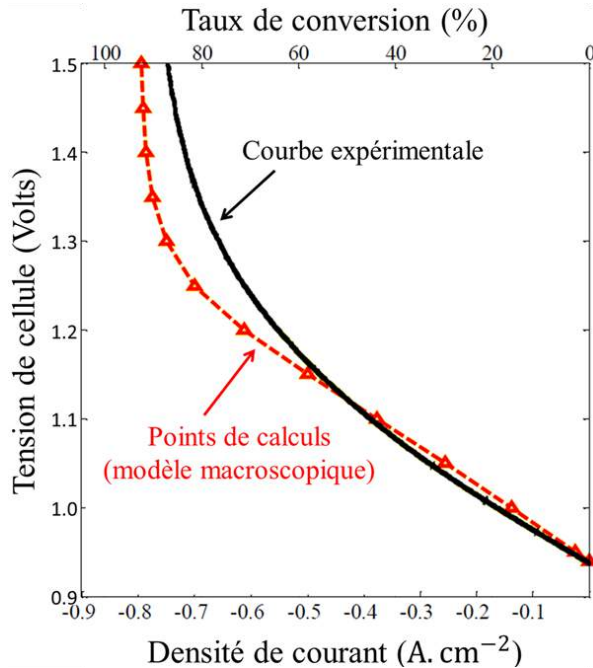


Figure IV-4 : Courbe de polarisation expérimentale (en noir) et points de calculs (Δ en rouge). La composition volumique des gaz côté cathodique est de 25 % de H₂, 25 % de H₂O et 50 % de N₂ pour un flux total de 23.94 NmL.min⁻¹.cm⁻². Le fonctionnement est isotherme (800°C). Le courant d'échange apparent des électrodes est de $i_o^{anode} = 200$ mA.cm⁻² et $i_o^{cathode} = 537$ mA.cm⁻² (Travail effectué en collaboration avec J. Aicart [4, 9]).

Une bonne concordance est observée entre la courbe expérimentale et celle simulée comme illustrée en Fig. 4. Néanmoins, une légère différence se manifeste pour des niveaux de courant élevés ($|i_e| > 0.5$ A.cm⁻²) correspondant à une valeur haute du taux de conversion de la vapeur en hydrogène (> 60 %). Deux raisons peuvent expliquer cet écart. La première consiste en une incertitude sur la quantité de vapeur d'eau atteignant effectivement la cellule. En effet, celle-ci a été estimée à 5 % en entrée des gaz. Pour un fonctionnement à haut taux de conversion, une telle erreur se traduirait par une variation de ce paramètre. Enfin, le calcul du transfert de masse, lié à la surtension de concentration (cf. § II-2.2.3), au travers de la cathode épaisse dépend des propriétés microstructurales et des coefficients de diffusion effectifs. Une légère erreur sur ces paramètres pourrait introduire un biais dans les calculs.

2.2. Comparaison fonctionnement isotherme / empilement

Jusqu'à ce stade de l'étude, l'ensemble des calculs exécutés avec le modèle macroscopique a été réalisé pour un fonctionnement isotherme. En pratique, cela signifie que la modélisation thermique décrite dans le chapitre II (cf. § II-2.2.4) n'est pas prise en compte. Cette condition isotherme est justifiée dans les calculs précédents, soit pour le besoin de calculs de propriétés à une température donnée (cf. § 1), soit pour être représentatif de conditions d'essai (cf. § 2.1). En effet, le mode de calcul en fonctionnement isotherme s'applique plus particulièrement au cas d'une cellule seule, quand la température de la cellule,

placée dans l'enceinte chauffante, est principalement contrôlée par la température du four. Ceci ne s'applique pas dans le cas d'une cellule montée dans un empilement.

La partie thermique du modèle macroscopique permet de calculer le champ thermique d'un SRU localisé au centre d'un empilement en considérant des conditions aux limites adiabatiques sur les surfaces hautes et basses du SRU (cf. Fig. II-12). Il est rappelé ici que les échanges de chaleur se font dans le modèle par convection forcée le long des compartiments anodiques et cathodiques ainsi que par échanges radiatifs entre la périphérie du SRU et l'enceinte thermalisée de l'empilement (cf. Fig. II-12). Dans ces conditions, les termes sources engendrés par la réaction électrochimique (cf. eq. II-33) peuvent potentiellement affecter le champ de température : le fonctionnement n'est alors plus isotherme. Ce paragraphe se propose de comparer la réponse thermoélectrochimique d'une cellule pour un fonctionnement isotherme à celle d'une SRU placée au centre de l'empilement.

Dans un premier temps, le modèle macroscopique est exécuté en configuration empilement (i.e. avec la partie thermique prise en compte). A ce stade, l'ensemble des paramètres pour les simulations est connu : les propriétés microstructurales du cermet support (cf. tableaux III-1 et III-2), les courants d'échanges des électrodes (cf. § 2.1) ainsi que les énergies d'activation (cf. § 1.1.3 et § 1.2.2). Notons que l'ensemble des propriétés thermiques et fluidiques nécessaires au modèle sont données en référence [13]. Les simulations ont été exécutées pour une température d'entrée des gaz et de l'enceinte thermalisée à 800 °C. La composition des gaz côté cathodique est de 10 % H₂ et 90 % H₂O (% volumique). De l'air est envoyé côté anodique. Le flux pour chaque compartiment a été fixé à 20 NmL.min⁻¹.cm⁻². Les dimensions du SRU sont décrites dans le tableau 1.

La température au milieu de la cathode en fonction de la densité de courant et de la tension de cellule est tracée en Fig. 5. Une forte évolution de la température est observée au cours de la polarisation et s'explique comme suit. Pour un courant de fonctionnement donné i , la réaction électrochimique d'hydrolyse de l'eau, endothermique, requiert un apport d'énergie (par unité de temps) égal à $i/(2 \times F) \times \Delta H_r(T)$. A hautes températures, l'eau est sous sa forme vapeur et le terme $\Delta H_r(T)$ représente donc l'enthalpie de dissociation de la vapeur d'eau. L'énergie (par unité de temps) nécessaire à la réaction électrochimique endothermique est fournie par la puissance électrique $U_{cell} \times i$. La chaleur dissipée ou absorbée par le processus d'électrolyse (par unité de temps) est par conséquent la somme algébrique de ces deux termes (cf. eq. II-33, V-4) :

$$\Delta Q = \frac{i}{2 \times F} \times \Delta H_r(T) + i \times U_{cell} \quad (\text{IV} - 4)$$

$$\begin{matrix} > 0 & & < 0 \end{matrix}$$

Un équilibre entre l'énergie absorbée par la réaction électrochimique et l'énergie apportée existe pour une tension de cellule égale à $U_{cell}^{\Delta Q=0}(T) = \Delta H_r(T)/2 \times F$. Cette tension est nommée « thermoneutre » et correspond au cas où la chaleur dégagée par les processus irréversibles, liées aux surtensions contenues dans le terme U_{cell} , est absorbée par la réaction

endothermique : le fonctionnement est isotherme. Ainsi, comme observé en Fig. 5, avec une température de cellule à $T = 800\text{ °C}$, la tension thermoneutre est égale à 1.28 Volts.

Or la tension de cellule est une fonction croissante du courant $|i|$, en raison des surtensions (cf. eq. II-28). Par conséquent, pour une polarisation élevée ($|i| \gg 0 \Rightarrow U_{cell} > U_{cell}^{\Delta Q=0}$), la valeur absolue de la puissance électrique $|i \times U_{cell}|$ devient supérieure à l'énergie absorbée par la réaction endothermique. Le fonctionnement est exothermique : $\Delta Q < 0$. Il en résulte un surplus d'énergie électrique qui est converti en énergie thermique provoquant une élévation de la température du SRU. Dans les conditions de nos simulations, on note que l'élévation de température en mode exothermique est très rapide en cours de polarisation. On relève par exemple une température de 880 °C à 1.4 Volts (cf. Fig. 5).

A l'inverse, pour une faible polarisation ($|i| \rightarrow 0 \Rightarrow U_{cell} < U_{cell}^{\Delta Q=0}$), l'énergie électrique est insuffisante pour réaliser la réaction électrochimique : le déficit d'énergie se manifeste sous forme de chaleur et se traduit par une diminution de la température (cf. Fig. 5). Le fonctionnement est endothermique : $\Delta Q > 0$. Notons que la baisse en température dans le domaine endothermique est significativement moins forte que celle trouvée dans le domaine exothermique (cf. Fig. 5). L'évolution de la température avec la tension s'inverse en dessous d'une valeur de tension très faible ($U_{cell} < \approx 1.1$ Volts, cf. Fig. 5). Cette inversion est due à des termes sources quasi-nuls ($|i| \rightarrow 0$ implique $\Delta Q \rightarrow 0$, cf. eq. 4). En effet, les autres termes du bilan thermique (conduction dans les solides, échanges convectifs entre les gaz contenus dans les canaux de distribution du SRU et la phase solide, et échanges de chaleur par rayonnement, cf. § II-2.2.4) doivent équilibrer les termes sources (cf. eq. II-32) et deviennent donc également quasi-nuls dans ce domaine de tension. Par conséquent, le champ thermique résultant, pour les tensions proche de la tension d'équilibre, est quasi-isotherme avec une température proche de celle des gaz d'entrée du SRU (i.e. 800 °C , cf. Fig. 5).

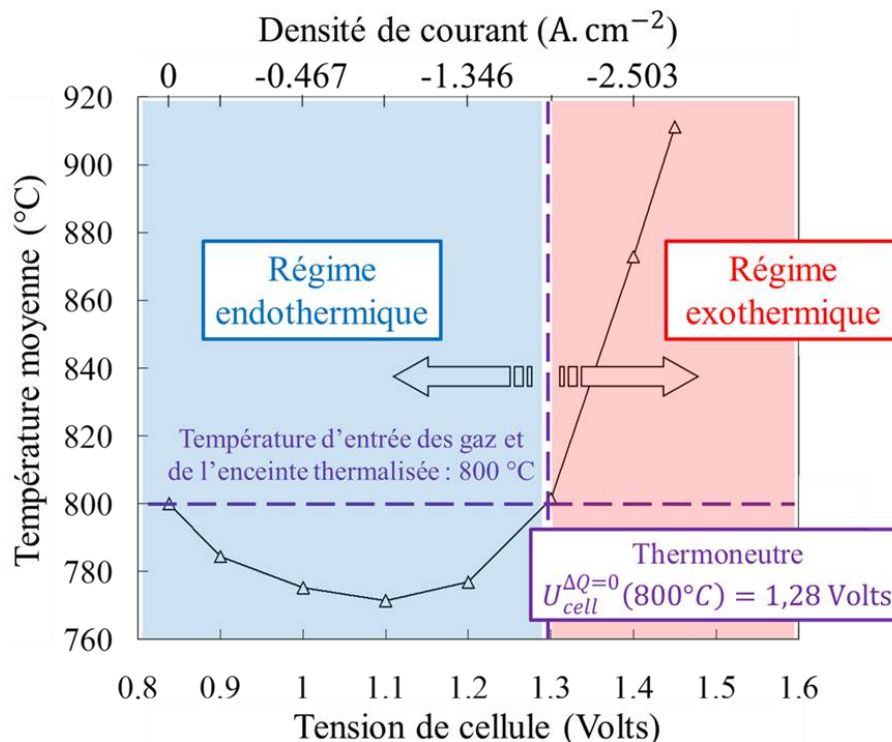


Figure IV-5 : Températures moyennes simulées de la cellule d'électrolyseur, pour un SRU monté au milieu d'un empilement, en fonction de la tension de cellule. La composition des gaz côté cathodique est de 10 % H₂ et 90 % H₂O (% volumique). De l'air est envoyé côté anodique. Le flux pour chaque compartiment est de 20 NmL. min⁻¹. cm⁻². La température d'entrée des gaz et de l'enceinte thermisée est fixée à 800°C et les résistances de contact à 0.05 Ω. cm². Simulation réalisée sur la cellule FZJ de l'étude (paramètres microstructuraux du cermet support donnés dans le tableau III-1 et III-2). Le courant d'échange apparent des électrodes est de $i_o^{anode} = 200 \text{ mA. cm}^{-2}$ et $i_o^{cathode} = 537 \text{ mA. cm}^{-2}$ à $T = 800 \text{ °C}$ (les énergies d'activation sont données aux paragraphes 1.1.3 et 1.2.2). Les dimensions du SRU sont indiquées dans le tableau 1.

La figure 6 montre la courbe de polarisation relative aux évolutions de température du SRU de la figure 5. Cette courbe de polarisation est comparée à celle obtenue pour un fonctionnement supposé isotherme à $T=800^\circ\text{C}$ (courbe obtenue dans les mêmes conditions de composition des gaz et de débit). Les variations de températures dues au mode de fonctionnement en empilement (cf. Fig. 5) se répercutent sur les performances électrochimiques de la cellule (cf. Fig. 6). Les différences observées entre les deux courbes s'expliquent par des mécanismes réactionnels thermiquement activés [2]. Tout d'abord, la conductivité ionique de l'électrolyte est fortement dépendante de la température (+ 51 % de 800 à 850 °C pour un électrolyte 8YSZ [2]). Cette augmentation avec la température réduit les pertes ohmiques et peut améliorer les performances. Néanmoins, pour la géométrie à cathode support étudiée ici, la faible épaisseur de l'électrolyte limite fortement les chutes ohmiques et donc leurs contributions dans l'ensemble des surtensions de la cellule [5]. Par conséquent, l'impact de la température sur la courbe $U_{cell} = f(i)$ de la figure 6 s'explique principalement via l'augmentation avec la température des courants d'échanges des deux électrodes. En effet, comme discuté au paragraphe 1 de ce chapitre, les énergies d'activation des courants d'échanges de l'anode et de la cathode sont relativement élevées. Par conséquent, une petite augmentation de température accroît la valeur du courant d'échange ce qui entraîne une diminution notable de la surtension d'activation associée (cf. eq. 2). Cet effet est bien évidemment plus marqué à l'anode car le courant d'échange de cette électrode est significativement plus faible que celui de la cathode ($i_o^{anode} = 200 \text{ mA. cm}^{-2}$ et $i_o^{cathode} = 537 \text{ mA. cm}^{-2}$ à $T = 800 \text{ °C}$).

Cette dépendance des courant d'échanges i_o avec la température explique que les performances de la cellule dans un empilement soient (i) améliorées pour une tension de fonctionnement supérieure au thermoneutre (tension de cellule abaissée, cf. Fig. 6) et inversement (ii) dégradées en dessous du thermoneutre (tension de cellule augmentée) comparé au cas d'une cellule seule (en condition isotherme). L'écart entre les deux courbes, plus important dans le domaine exothermique que dans celui endothermique (cf. Fig. 6), s'explique par l'emballlement calculé sur la température dans le domaine exothermique (cf. Fig. 5). Enfin, notons que dans les deux configurations, les performances électrochimiques

sont identiques une fois atteint le courant limite maximal (cf. Fig. 6). En effet, on rappelle ici que les surtensions de concentrations qui limitent la surtension totale d'électrode à haut taux de conversion dépendent de processus qui sont faiblement activés par la température.

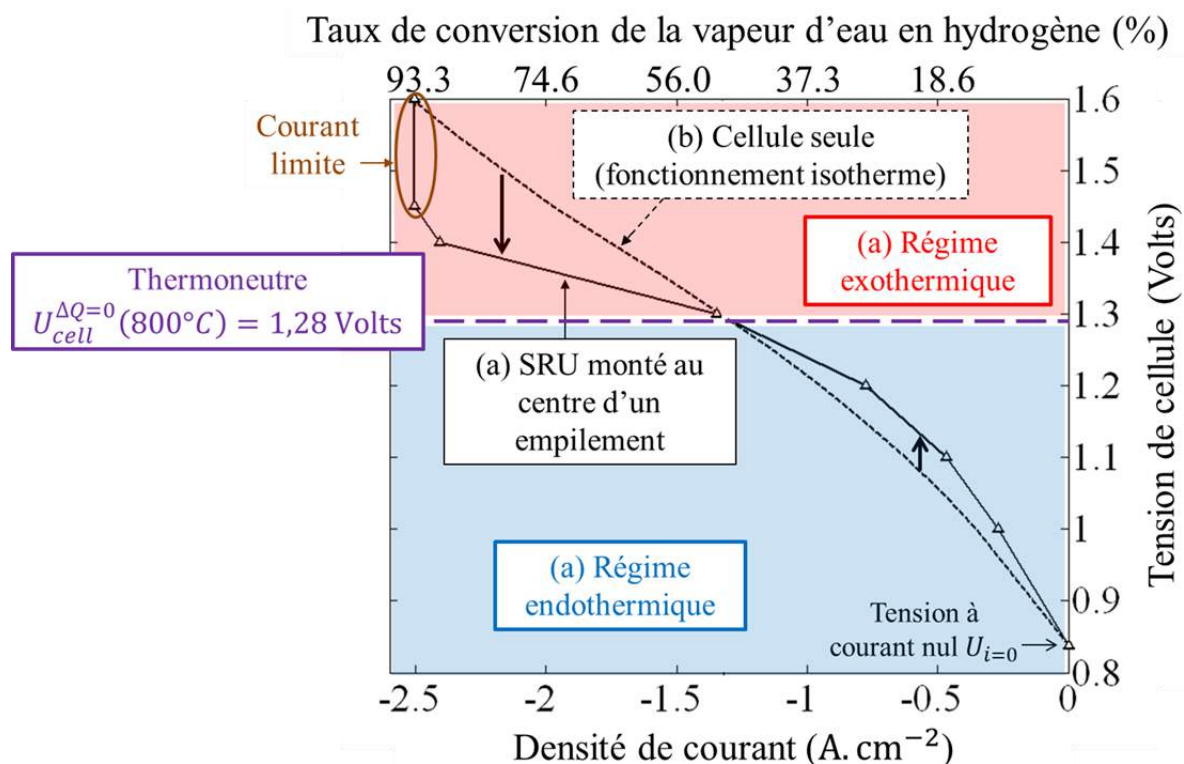


Figure IV-6 : Comparaison des courbes de polarisation entre (a) un SRU monté au sein d'un empilement et (b) une cellule seule isotherme. Les autres conditions de calculs sont identiques à celle présentées en Fig. 5.

2.3. Cartographies de fonctionnement

L'objectif applicatif de l'étude thermoélectrochimique est de définir des points de fonctionnements optimaux de l'électrolyseur. Pour ce faire, la réponse thermoélectrochimique du SRU de l'étude placé au centre d'un empilement est calculée selon différentes conditions opératoires indiquées dans le tableau 1. Les débits de gaz en entrée du SRU ont été choisis afin de simuler un large éventail de taux de conversion d'eau en hydrogène. On rappelle que la géométrie du SRU est donnée dans le chapitre II (cf. Fig. II-11) et les dimensions associées dans le tableau 1. Les paramètres microstructuraux et données cinétiques de la cellule correspondent bien entendu à ceux déterminées dans le cadre de ce travail. Les résistances de contacts du SRU ont été fixées à une valeur typique de $0,05 \Omega. cm^2$. Les résultats des simulations sont affichés sous la forme de cartographies de fonctionnements (cf. Fig. 7-11) et commentés ci-après.

Tableau IV-1 : Paramètres utilisés dans la modélisation à l'échelle macroscopique pour l'établissement des cartographies de fonctionnement.

Paramètres communs à l'ensemble des simulations		
Température des gaz en entrée des baignoires du SRU	Gaz en entrée des baignoires du SRU : 800 °C Enceinte thermalisée : 800 °C	
Mode de fonctionnement	SRU au centre d'un empilement, écoulement des gaz à contre-courant	
Composition des gaz en entrée des baignoires du SRU	Côté anodique	Air
	Côté cathodique	9.9 % H_2 , 89.1 % H_2O et 1 % N_2 (% volumique)
Paramètres microstructuraux des électrodes	Cellule commerciale FZJ, analysée au chapitre III (cf. Tableau III-1 et III-2)	
Dimensions géométriques (épaisseur e et longueur l , cf. Fig. II-11)	$e_{cathode} = 1000\text{ }\mu\text{m}$, $e_{anode} = 50\text{ }\mu\text{m}$, $e_{electrolyte} = 50\text{ }\mu\text{m}$, $e_{interconnecteur} = 10\text{ mm}^*$ $l_{cellule} = 118\text{ mm}$, $l_{surface\ active} = 100\text{ mm}$, $l_{interconnecteur} = 165\text{ mm}$ $e_{baignoire} = l_{baignoire} = 3\text{ mm}$	
Courant d'échange des électrodes	Anode	$i_o^{T=800\text{ }^{\circ}\text{C}} = 200\text{ mA.cm}^{-2}$ $E_a = 190\text{ kJ.mol}^{-1}$
	Cathode	$i_o^{T=800\text{ }^{\circ}\text{C}} = 537\text{ mA.cm}^{-2}$ $E_a = 120.5\text{ kJ.mol}^{-1}$
Résistance de contact électrique	0.05 Ω . cm ²	
Paramètres variables des simulations		
Tension de cellule U_{cell}	$U_{i=0}$, 1, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.45, 1.5 (Volts)	
Débit cathodique $Q_{m,cathode}$	20, 31, 34, 48, 61, 75, 95 (NmL. min ⁻¹ . cm ⁻²)	
Débit anodique $Q_{m,anodique} = \lambda \times Q_{m,cathode}$	$\lambda = 1$ ou $\lambda = 3$	

* Il s'agit de l'épaisseur maximale de l'interconnecteur métallique entier (cf. Fig. II-11).

2.3.1. Réponse électrochimique de l'électrolyseur

Taux de conversion de la vapeur d'eau en hydrogène : l'évolution de ce paramètre en fonction du débit cathodique et de la tension de cellule est tracée en Fig. 7. Les différentes conditions de calcul donnent des taux de conversion allant de 0 à ≈ 97 %, soit quasiment l'ensemble des valeurs possibles. A débit constant, l'augmentation de la tension de cellule, et donc du courant, entraîne de fait une augmentation du taux de conversion (cf. Fig. 7). Par ailleurs, quelle que soit la tension de cellule appliquée, le taux de conversion diminue avec l'augmentation du débit cathodique (cf. Fig. 7). Par exemple, pour une tension de cellule à 1.3 Volts, le taux de conversion passe de 40 à 20 % (i.e. divisée par 2) tandis que le débit

cathodique augmente de 28.5 à 61.3 NmL.min⁻¹.cm⁻² (i.e. multipliée par 2.2). En effet, pour un débit de vapeur plus important, le taux de conversion (inférieur à 100%) doit inévitablement diminuer sachant que la cinétique réactionnelle globale, soit le courant calculé, est peu affecté par le débit (pour des tensions de cellules « intermédiaires » : cf. cartographie du courant en Fig. 8a). Notons que pour les débits les plus faibles et les tensions les plus fortes testées, le taux de conversion avoisine les 100% (cf. Fig. 7).

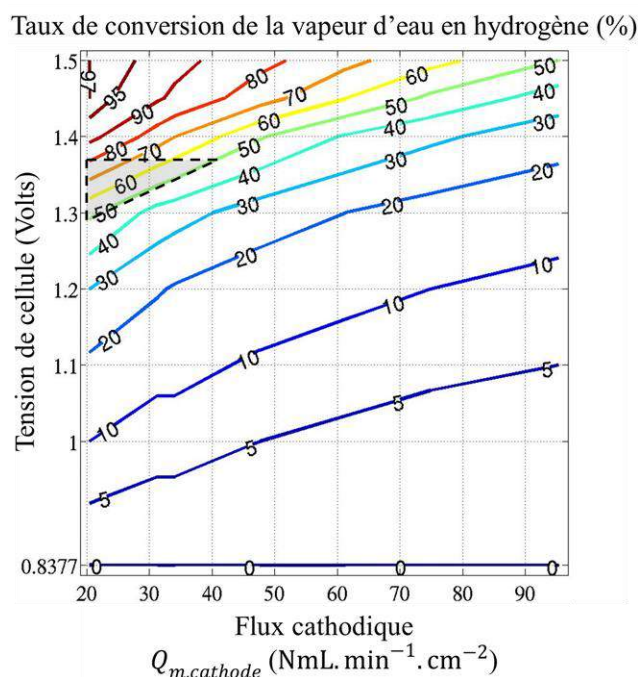


Figure IV-7 : Taux de conversion de la vapeur d'eau en hydrogène en fonction de la tension de cellule U_{cell} et du débit cathodique $Q_{m,cathode}$ ($\lambda = 1$). La zone de fonctionnement optimal (cf. § 2.3.3) est délimitée par les traits en pointillés.

Production d'hydrogène et densité de courant : les cartographies de la production d'hydrogène et du courant sont respectivement données en Fig. 8a et 8b. Les deux cartographies sont identiques à un facteur d'échelle près, puisque la production d'hydrogène et la densité de courant sont reliées par la loi de Faraday (cf. eq. II-27). Comme mentionné précédemment, le courant et la production d'hydrogène sont peu affectés par le débit cathodique pour une tension de cellule « intermédiaire ». On constate cependant une légère augmentation du courant et donc de la quantité de vapeur d'eau dissociée avec le débit (Fig. 8a). En effet, plus le débit cathodique est important, plus les surtensions de concentrations associées à la consommation/production des espèces diminuent. Il en résulte donc un courant qui augmente avec le débit. Comme on peut l'observer sur les figures 8a et 8b, cet effet devient de plus en plus marqué à très forte polarisation. En effet l'augmentation du débit permet d'augmenter la valeur du courant limite de la cellule associée aux surtensions de concentration des espèces. Il en résulte une augmentation importante du courant et de la production d'hydrogène lorsque l'on augmente le débit de vapeur de cellule à 1.5 Volts.

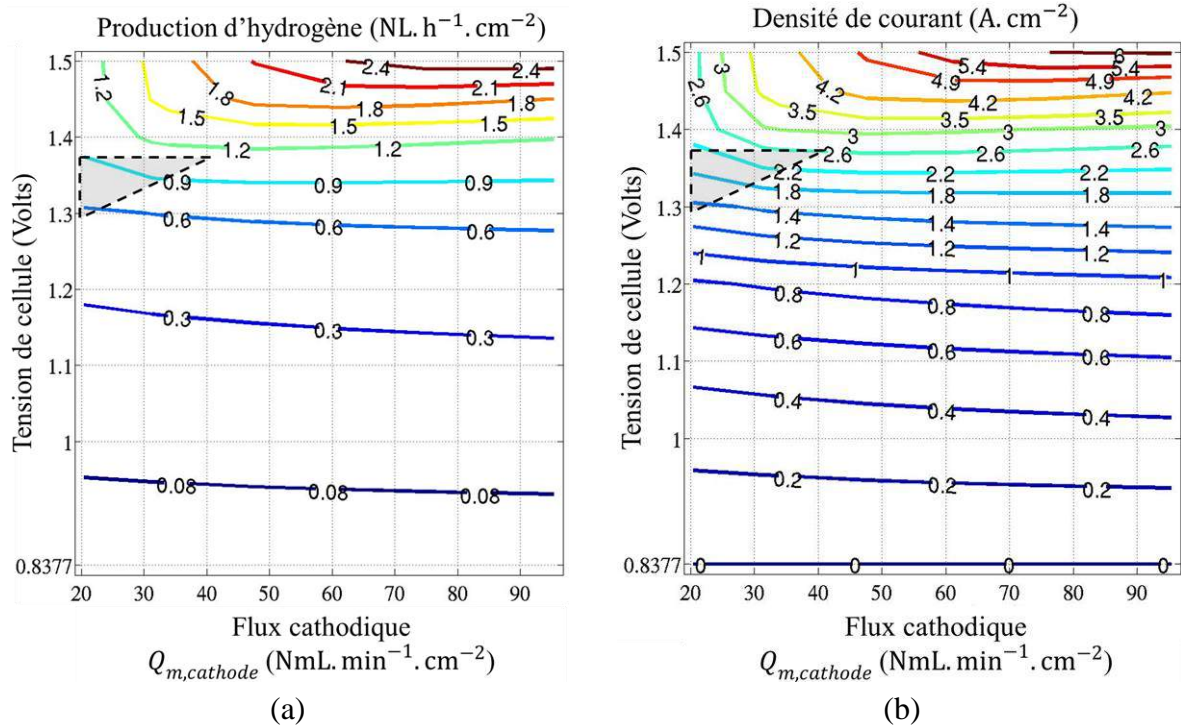


Figure IV-8 : (a) Production d'hydrogène et (b) densité absolue de courant en fonction de la tension de cellule U_{cell} et du débit cathodique $Q_{m,cathode}$ ($\lambda = 1$). La zone de fonctionnement optimal (cf. § 2.3.3) est délimitée par les traits en pointillés.

2.3.2. Réponse thermique de l'électrolyseur

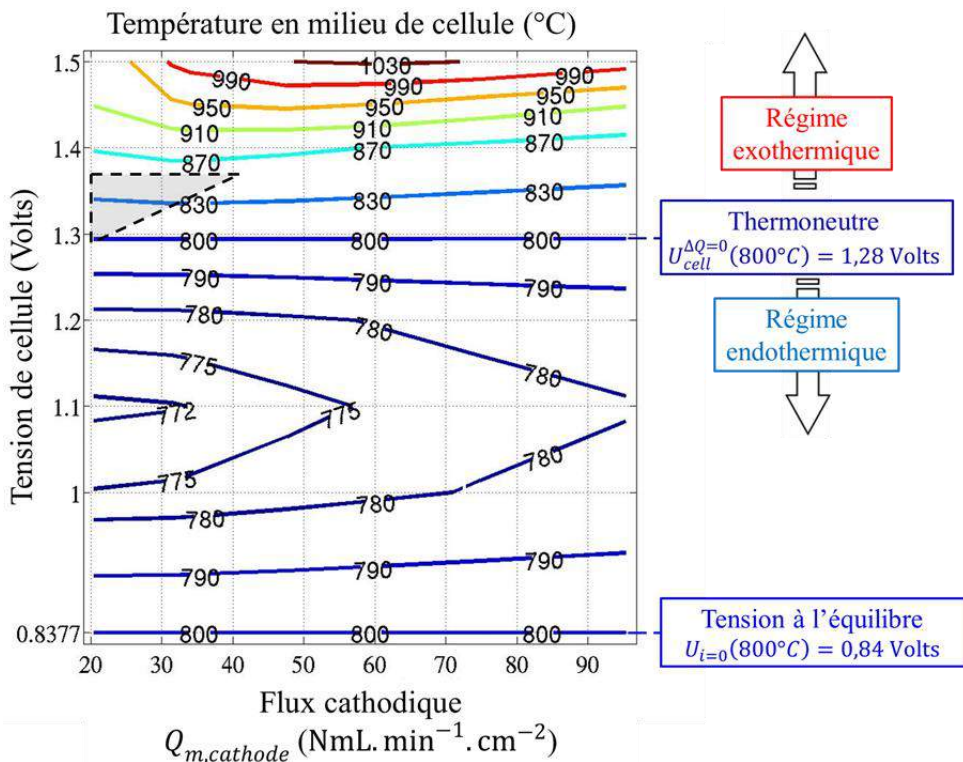
Température en milieu de cellule : les gains ou pertes thermiques du SRU en fonctionnement dans un empilement sont pilotés par trois¹ mécanismes : les échanges radiatifs avec l'enceinte thermalisée, les échanges de chaleur par convection avec le gaz dans les canaux de distribution et les termes sources dues à la réaction électrochimique (cf. § II-2.2.4). Comme illustré en Fig. 5, le fonctionnement du SRU dans un empilement est endothermique ou exothermique selon la tension de cellule. Par conséquent, les échanges de chaleur avec l'enceinte et les gaz contribuent à réchauffer le SRU lorsque celui-ci fonctionne en mode endothermique, et à le refroidir lorsqu'il opère en mode exothermique. L'évolution de la température en fonction du flux cathodique et de la tension de cellule est détaillée ci-après.

- A débit cathodique constant, l'évolution de la température en fonction de la tension reproduit celle déjà constatée en Fig. 5 avec un régime endothermique et exothermique respectivement en-dessous et au-dessus du voltage thermoneutre.
- Pour une tension fixe, on constate que le débit cathodique affecte peu les températures. En effet, il a déjà été montré que les échanges radiatifs sont prépondérants devant les échanges convectifs [5]. Par conséquent, il faudrait augmenter très fortement les débits cathodiques pour constater un effet significatif sur la température de cellule. Une augmentation importante des débits cathodiques n'aurait bien entendu pas de sens pratique

¹ La conduction dans les solides du SRU n'est pas citée ici car elle représente la distribution de la chaleur au sein du SRU et non un échange avec son environnement extérieur ou une production/consommation interne.

puisque'elle entraînerait *de facto* une baisse du taux de conversion de la vapeur (cf. Fig. 7). Dans le domaine endothermique (i.e. de la tension à courant nul $U_{i=0}$ au thermoneutre égale à 1.28 Volts à 800°C, cf. § 2.2), l'augmentation du débit se traduit invariablement par une légère élévation de la température de la cellule (cf. Fig. 9). Cette évolution s'explique par une consommation d'énergie ΔQ , qui tend à refroidir la cellule, quasi-stable avec le débit dans le mode de fonctionnement endothermique (visible par l'intermédiaire de la densité de courant quasi-stable, cf. Fig. 8b). Par ailleurs, la quantité de gaz amenée au SRU, qui tend à maintenir la cellule à 800 °C, augmente avec le débit, ce qui se traduit donc par la légère augmentation de température du SRU.

Dans nos conditions de simulations, on constate que le refroidissement de la cellule en régime endothermique reste raisonnable. En effet, la température la plus basse est de 770 °C pour un débit cathodique de 20 NmL.min⁻¹.cm⁻². Dans ces conditions, le fonctionnement global de l'électrolyseur est peu affecté par la thermique. Par contre, en régime exothermique, les niveaux de températures atteints deviennent très importants. On dépasse ainsi 870°C pour des tensions de cellules supérieures à 1.36 Volts. Il est évident que ces niveaux de températures ne sont pas compatibles avec un fonctionnement durable des matériaux du SRU [2].



Gradient de température le long de la cellule : le profil de température en fonction de la position le long de la cellule, sur l'interface électrolyte/cathode, est affiché en Fig. 10a pour plusieurs tensions de cellule. Comme attendu, le fonctionnement est endothermique pour une tension inférieure au thermoneutre, et exothermique au-dessus (cf. § 2.2). Les profils calculés

sont approximativement symétriques (cf. Fig. 10a). Cette distribution s'explique (i) par la chute (resp. l'augmentation) de température due aux échanges convectifs des gaz cathodique et anodique circulant en sens opposés (configuration en contre-courant) et (ii) par la chaleur évacuée (resp. accumulée) par les échanges radiatifs à l'extrémité du SRU en mode exothermique (resp. endothermique) [5].

L'extremum de température calculé est légèrement décalé par rapport au milieu de la cellule, en direction de l'entrée de la vapeur (cf. Fig. 10a). Par ailleurs, la température calculée en sortie des canaux de distribution du côté cathodique est trouvée inférieure (resp. supérieure) en mode exothermique (resp. endothermique). Ces phénomènes s'expliquent par la consommation progressive de la vapeur d'eau tout au long des canaux de distribution du côté cathodique, et donc d'une densité de courant décroissante avec la longueur [5]. Par ailleurs, ce décalage s'accroît avec l'augmentation de la tension de cellule en raison de l'accroissement du taux de conversion avec la tension, à débit cathodique constant (cf. Fig. 7).

Le gradient de température selon la longueur de la cellule est affiché en Fig. 10b pour plusieurs tensions de cellule. Les valeurs absolues du gradient de température augmentent avec la tension de cellule. En conséquence, à haute polarisation le champ de température devient hétérogène et le gradient peut atteindre dans nos conditions de simulation environ $20^{\circ}\text{C}.\text{cm}^{-1}$. Ces gradients de température sont susceptibles d'engendrer une dégradation mécanique des cellules. Il convient donc d'étudier ce risque qui sera évalué au chapitre suivant. Notons qu'en raison des conditions adiabatiques sur les extrémités supérieures et inférieures du SRU (cf. Fig. II-12), le gradient thermique suivant l'épaisseur du SRU est négligeable.

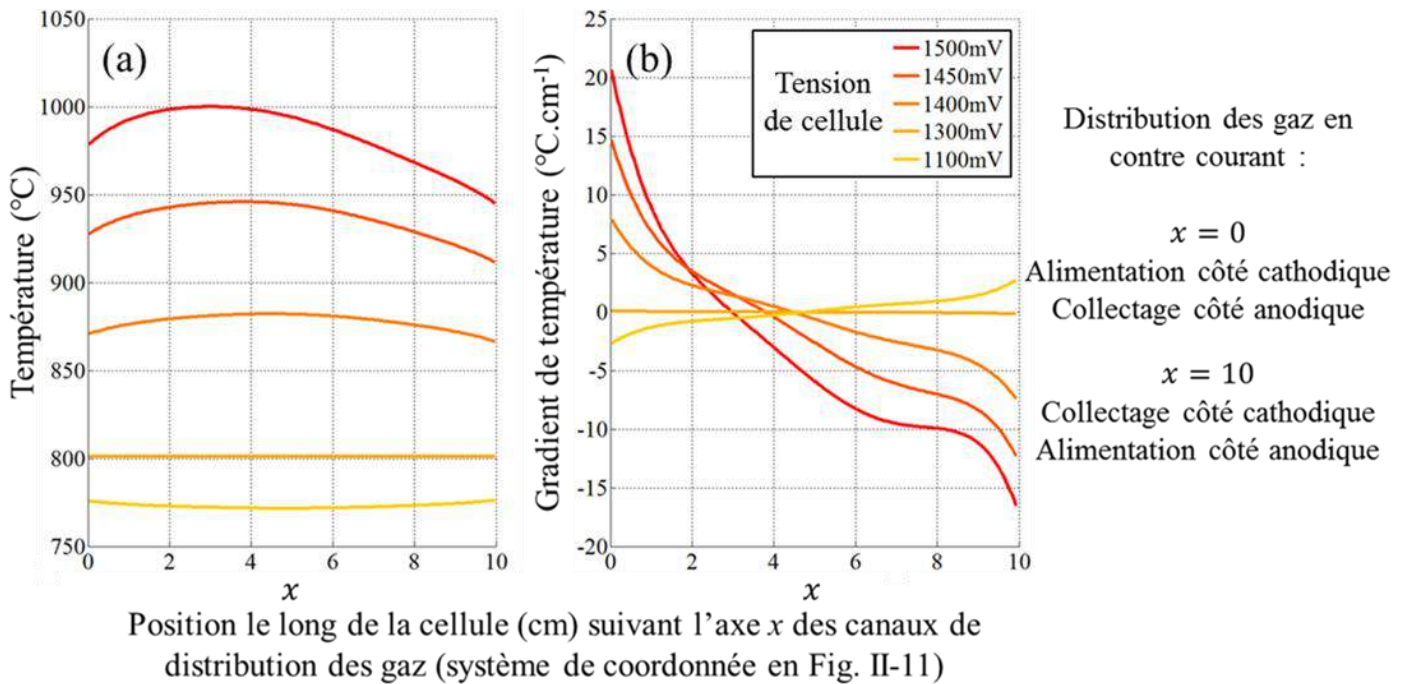


Figure IV-10 : (a) Température et (b) gradient de température suivant la direction x , en fonction de la position suivant la longueur de la cellule (valeurs prises à l'interface électrolyte/cathode). Le débit cathodique est de $31 \text{ NmL}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ($\lambda = 1$).

Effet d'un débit anodique supérieur au débit cathodique : la température en milieu de cellule est tracée en Fig. 11b en fonction du débit cathodique et de la tension de cellule, avec un débit anodique trois fois supérieur au débit cathodique (i.e. $\lambda = 3$). L'augmentation du débit d'air permet d'accroître les échanges convectifs côté anodique. Cet apport est visible en mode de fonctionnement exothermique et contribue à réduire le niveau de la température de la cellule par rapport au cas $\lambda = 1$ (cf. Fig. 11a). Ce paramètre est donc intéressant du point de vue de la régulation thermique du SRU dans ce mode de fonctionnement. Au contraire, en dessous du thermoneutre, l'effet est négligeable. L'impact sur la réponse électrochimique est minime.

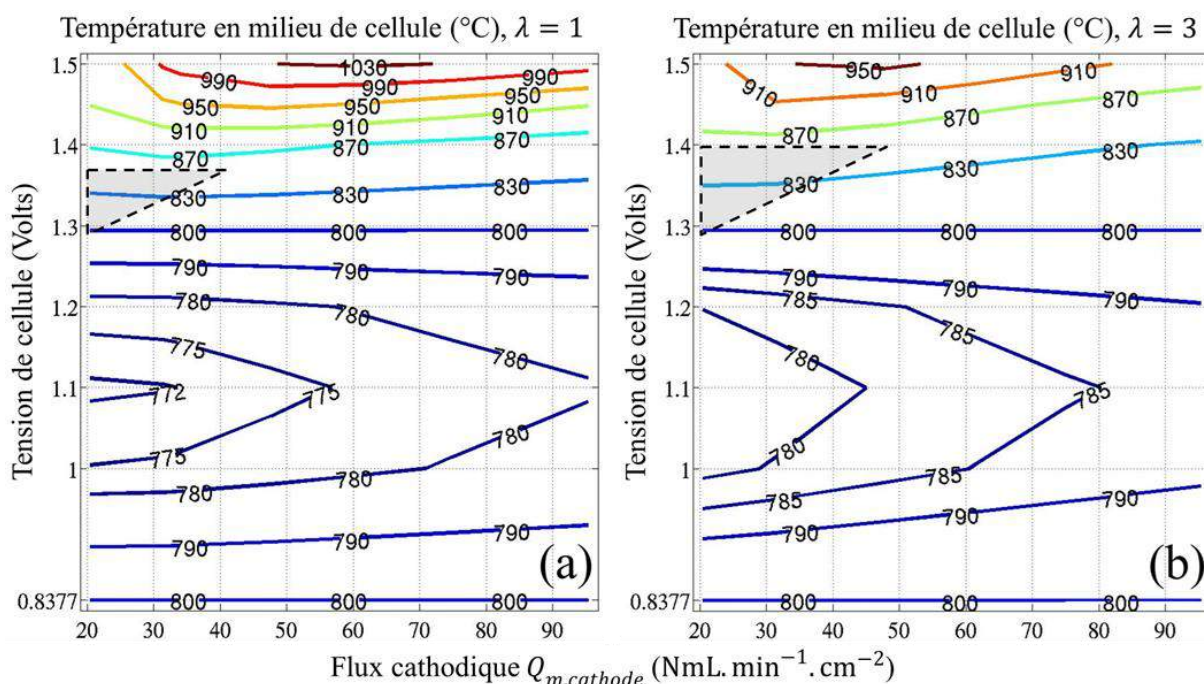


Figure IV-11 : Température en milieu de cellule en fonction de la tension de cellule U_{cell} et du débit cathodique $Q_{m,cathode}$. Comparaison entre le cas (a) $\lambda = 1$ (débit cathodique et anodique identique) et (b) $\lambda = 3$ (débit anodique trois fois supérieur au débit cathodique). Les zones de fonctionnement optimal (cf. § 2.3.3) sont délimitées par les traits en pointillés.

2.3.3. Zone de fonctionnement optimal de l'électrolyseur

Il est primordial de contenir le niveau de température en fonctionnement, pour garantir la tenue mécanique des matériaux, et en raison de phénomènes de dégradation thermiquement activés (ex. l'agglomération du nickel à hautes températures, cf. § I-2.2). Une température maximale de fonctionnement inférieure ou égale à environ 850 °C est jugée nécessaire pour assurer la durabilité du système d'électrolyse [2]. Par ailleurs, pour que l'électrolyseur soit économiquement viable, il est estimé qu'un taux de conversion de la vapeur d'eau en hydrogène doit être supérieur ou égale à $\approx 50\%$ [14].

Dans nos conditions d'étude, ces deux contraintes imposent une zone de fonctionnement restreinte : $U_{cell} \geq 3.33 \times 10^{-3} \times Q_{m,cathode} + 1.22$ avec $1.29 \leq U_{cell} \leq$

1.36 Volts et $20 \leq Q_{m,cathode} \leq 41 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ pour $\lambda = 1$ (cf. Fig. 7 et 9). La tension de cellule peut être légèrement augmentée jusqu'à $U_{cell} = 1.4 \text{ Volts}$ pour le cas $\lambda = 3$ (cf. Fig. 11b).

Si l'on se place à 1.3 Volts et $20 \text{ NmL.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ (ce qui se situe dans la fenêtre de fonctionnement que nous avons identifié), la densité de courant et de production d'hydrogène sont respectivement de 1.4 A.cm^{-2} et $0.6 \text{ NL.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$. Dans ces conditions, la température de l'empilement est environ de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et il n'y a pas ou peu d'échanges de chaleur avec l'extérieur. La gestion thermique du système est donc simplifiée. Si l'on considère un empilement de 25 cellules de surface active de 100 cm^2 , l'électrolyseur produira dans ces conditions environ 1500 NL.h^{-1} d'hydrogène. Le rendement électrique à ce point de fonctionnement est de l'ordre de 96% (rendement calculé sans tenir compte de l'énergie nécessaire pour vaporiser l'eau et la surchauffer à 800°C , c'est-à-dire en considérant une source de chaleur disponible et gratuite). Pour comparaison, les rendements électriques des électrolyseurs alcalins ou PEM sont respectivement de l'ordre de 62% et 68% [2].

3. Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'analyse du fonctionnement des électrodes. Pour ce faire, les modèles à l'échelle « microscopique » et « macroscopique » présentés dans le chapitre II ont été conjointement utilisés pour simuler la réponse électrochimique d'une cellule en condition de fonctionnement isotherme (i.e. une cellule seule dont la température est imposée par celle de l'enceinte thermalisée). Notons que les paramètres microstructuraux nécessaires à l'exécution de la modélisation proviennent de la cellule commerciale étudiée au chapitre III. La comparaison entre les courbes de polarisation simulées par les deux modèles a permis de déterminer des paramètres essentiels, inconnus en configuration SOEC, en se calant sur des données expérimentales (énergies d'activation du processus électrochimique global dans la couche active et courants d'échange des électrodes). Par ailleurs, la modélisation à l'échelle microscopique a permis de délimiter l'étendue de la réaction électrochimique selon l'épaisseur de la cathode. La couche active ainsi identifiée correspond à la couche mince fonctionnelle (cf. Fig. 2), caractérisée par sa microstructure plus fine par rapport à celle du cermet support.

La deuxième partie du chapitre s'est ensuite attelée à l'analyse de la réponse thermoélectrochimique du SRU au sein d'un empilement, c'est-à-dire dans son environnement de fonctionnement usuel. Ce mode de fonctionnement se démarque de celui étudié précédemment en première partie, en raison des termes sources, induits par la réaction de dissociation de la vapeur d'eau. Selon la tension de cellule imposée, le fonctionnement du SRU est ainsi endothermique ou exothermique. Un fort emballement des températures de la cellule a notamment été mis en évidence à hautes polarisations (cf. Fig. 5). Par ailleurs, en raison de processus réactionnels thermiquement activés, les performances électrochimiques

sont impactées par les modifications de température calculées. Ainsi, pour des tensions de cellule supérieures au thermoneutre, un SRU est électrochimiquement plus performant lorsqu'il est placé au sein d'un empilement que lorsqu'il opère seul (cf. Fig. 6). Enfin, des cartographies de fonctionnement suivant différentes conditions d'opération en débit et tension de cellule, ont été simulées (cf. Fig. 7-11). Celles-ci ont permis de répondre à un des objectifs de la thèse : déterminer une zone de fonctionnement optimale, en tenant compte des contraintes thermiques (i.e. température maximale à ne pas dépasser) et électrochimiques (i.e. performances minimales à atteindre).

Le chapitre suivant analyse la robustesse mécanique du SRU tout au long de son cycle de vie. En particulier, la réponse thermomécanique du SRU est étudiée dans son état stationnaire en fonctionnement dans un empilement. Pour ce faire, les champs de températures calculés par le modèle thermoélectrochimique dans ce chapitre sont introduits dans la modélisation thermomécanique du SRU.

4. Références bibliographiques

- [1] E. Lay-Grindler, J. Laurencin, G. Delette, J. Aicart, M. Petitjean, L. Dessemond, Micro modelling of solid oxide electrolysis cell: From performance to durability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, pp. 6917–6929.
- [2] J. Laurencin, J. Mougin, Chapter 3 – High Temperature Steam Electrolysis, in *Hydrogen production by electrolysis*, edited by A. Godula-jopek, Wiley, 2015, in Press.
- [3] W. G. Bessler, S. Gewies, M. Volger, A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells, *Electrochimica Acta*, 2007, 53 (4), pp. 1782–1800.
- [4] J Aicart, J Laurencin, M Petitjean, L Dessemond, Experimental Validation of Two-Dimensional H₂O and CO₂ Co-Electrolysis Modeling, *Fuel Cells*, 2014, 14 (3), pp. 430–447.
- [5] J. Laurencin, D. Kane, G. Delette, J. Deseure, F. Lefebvre-Joud, Modelling of solid oxide steam electrolyser: Impact of the operating conditions on hydrogen production, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, pp. 2080–2093.
- [6] J. Udagawa, P. Aguiar and N. P. Brandon, Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell, *Journal of Power Sources*, 2007, 166, pp. 127–136.
- [7] [F. Usseglio-Viretta, J. Laurencin, G. Delette, J. Villanova, P. Cloetens, D. Leguillon, Quantitative microstructure characterization of a NieYSZ bi-layer coupled with simulated electrode polarisation, *Journal of Power Sources*, 2014, 256, pp. 394-403.](#)
- [8] P. Costamagna, K. Honegger, Modeling of solid oxide heat exchanger integrated stacks and simulation at high fuel utilization, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145 (11), pp. 3995-4007.
- [9] J. Aicart, Modélisation et Validation Expérimentale de la Co-Électrolyse de la Vapeur d'Eau et du Dioxyde de Carbone à Haute Température, these, 2014.
- [10] S. H. Chan, Z. T. Xia, Polarization effects in electrolyte/electrode-supported solid oxide fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002, 32, pp. 339–347.
- [11] P.-W. Li, M. K. Chyu, Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack, *Journal of Power Sources*, 2003, 124, pp. 487–498.
- [12] M. Ni, An electrochemical model for syngas production by co-electrolysis of H₂O and CO₂, *Journal of Power Sources*, 2012, 202, pp. 209–216.
- [13] J. Laurencin, Fonctionnement sous méthane d'une pile à combustible « SOFC » : optimisation des performances et de la durabilité, thèse, 2008.
- [14] M. De Saint Jean, Étude énergétique et évaluation économique d'une boucle de stockage - déstockage d'énergie électrique d'origine renouvelable sur méthane de synthèse à l'aide d'un convertisseur électrochimique réversible SOEC – SOFC, these, 2014.

CHAPITRE V

Analyse de la réponse mécanique et de la robustesse de l'électrolyseur

1. PARAMETRES DU MODELE ET CHOIX DES ETUDES DE SENSIBILITE.....	147
1.1. Paramètres physiques du modèle et rappel de la géométrie de référence	147
1.2. Liste des études de sensibilité :.....	149
1.3. Choix des modèles analytique et numérique:	150
2. INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT DE LA CELLULE SUR SA REPONSE MECANIQUE	150
2.1. Impact de l'environnement SRU sur la courbure et les déformations longitudinales de la cellule ...	150
2.2. Impact de l'environnement SRU sur l'état de contrainte de la cellule	151
3. ANALYSE DE LA ROBUSTESSE MECANIQUE DE LA CELLULE DANS LE SRU SUR SON CYCLE DE VIE.....	154
3.1. Etude à température homogène et effets des cycles thermomécaniques	154
3.1.1. Etude à température homogène.....	155
3.1.2. Effet des cycles thermomécaniques.....	158
3.1.3. Etat de contrainte et endommagement de la pâte de verre (température homogène et cycles thermomécaniques)	162
3.2. Etude sous courant : impact des gradients de température	165
3.3. Etudes de sensibilité sur le coefficient de dilatation thermique de l'interconnecteur métallique	169
3.4. Etudes de sensibilité sur les dimensions géométriques du SRU	176
3.4.1. Epaisseur de l'interconnecteur métallique	176
3.4.2. Longueur de la cellule	178

3.5.	Etudes de sensibilité sur les interactions mécaniques entre la cellule et le reste du SRU	178
3.5.1.	Rigidité et liaison de la couche de liaison en LSM	178
3.5.2.	Domaine de température viscoplastique de la pâte de verre.....	181
4.	SYNTHESE DES RESULTATS ET PROPOSITIONS POUR REDUIRE L'ENDOMMAGEMENT DU SRU	182
5.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	186

Chapitre V

Analyse de la réponse mécanique et de la robustesse de l'électrolyseur

L'objectif de ce chapitre est d'analyser la robustesse mécanique de la cellule électrochimique tout au long de son cycle de vie, en prenant en compte son intégration dans un environnement SRU, afin d'aboutir à un ensemble de recommandations visant à assurer la fiabilité mécanique de l'électrolyseur (cf. § I-3.1). Pour déterminer l'état de contrainte dans le SRU, un modèle numérique 2D, basé sur la méthode des éléments finis, a été développé dans le cadre de cette étude (cf. § II-3). Pour rappel, les étapes du cycle de vie intégrées dans la simulation (cf. Fig. II-19) incluent les cycles de marche-arrêt du système (i.e. les cycles thermiques) ainsi que le fonctionnement stationnaire sous courant. Dans ce dernier cas, la polarisation de la cellule génère des gradients thermiques le long du SRU, induits par la réaction endothermique de l'électrolyse de la vapeur d'eau. Ceux-ci ont été calculés pour une cellule insérée au milieu d'un empilement (cf. § IV.2.3.2), à partir d'un modèle thermo-électrochimique 2D existant présenté au chapitre II. Les champs de température ainsi obtenus ont été ensuite importés dans le modèle thermomécanique. Notons que, dans nos conditions de fonctionnement, les gradients de température simulés sont compatibles avec l'hypothèse des déformations planes généralisées retenue pour le modèle thermomécanique (cf. § II-3.3.3 et annexe 4-2). Enfin, l'endommagement des couches de la cellule est calculé suivant l'approche probabiliste de Weibull (cf. § II-3.5).

Une attention particulière a été portée sur l'endommagement du SRU en cyclage thermique. En effet, il a été observé au laboratoire par B. Morel une baisse de la tension de cellule d'environ 2 mV par cycle thermique à courant constant (cf. Fig. 1a). Cette dégradation progressive de la performance électrochimique pourrait être attribuée à un endommagement mécanique de la couche fonctionnelle cathodique (CFC), lieu de la réaction de dissociation de la vapeur d'eau (cf. Fig. II-9). Pour adresser ce risque de dégradation, les paramètres mécaniques du cermet Ni-8YSZ de l'électrode à hydrogène ont fait l'objet d'une étude dédiée. Les propriétés thermoélastiques de la couche fonctionnelle cathodique ont ainsi été déterminées par l'analyse de sa microstructure tridimensionnelle via des calculs d'homogénéisation (cf. § III-1.3). Une campagne d'essais a également été menée pour obtenir les propriétés de fluage du cermet support (CS) dans des conditions similaires à celles subies

en fonctionnement stationnaire (cf. § III-2.1). Enfin, l'évolution du coefficient de dilatation thermique du CS en cyclage thermique a été mesuré expérimentalement (cf. § III-2.2).

Par ailleurs, les relevés de pressions réalisés au laboratoire indiquent une perte progressive de l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique en cyclage thermique (cf. Fig. 1b). Ce résultat expérimental indique une fissuration progressive du joint d'étanchéité. L'endommagement de la pâte de verre à la température ambiante est discuté en conséquence dans ce chapitre. Pour ce faire, les niveaux de contraintes calculés sont comparés avec des valeurs critiques issues de la littérature [1-4].

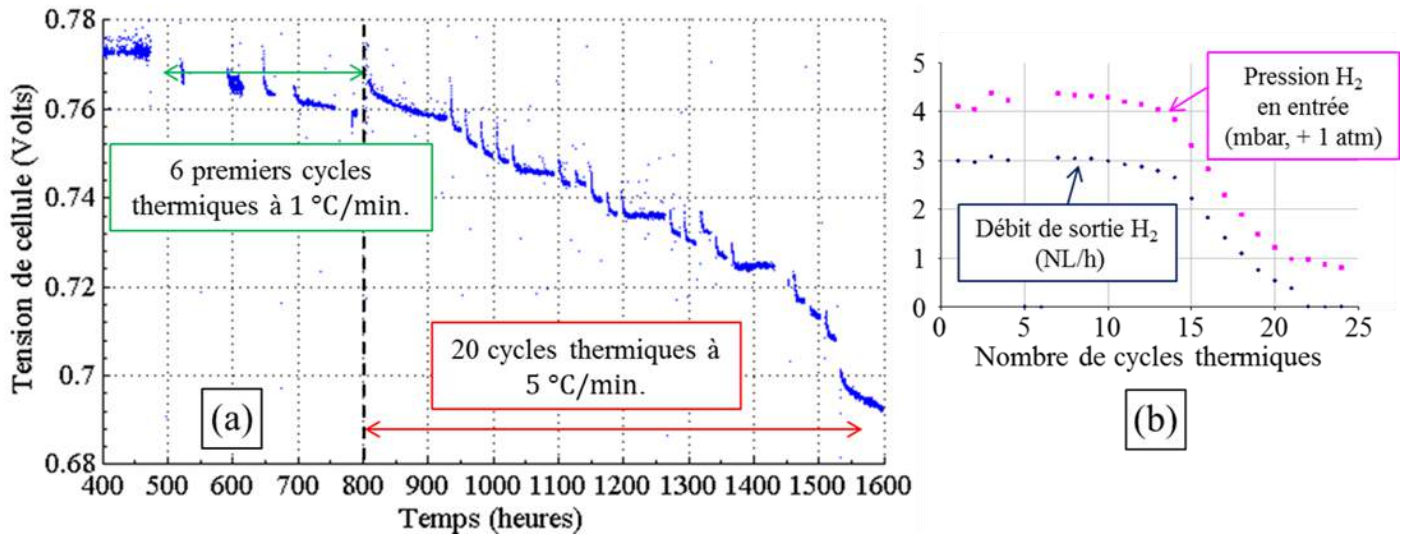


Figure V-1 : Dégradations en cyclage thermique (750 ↔ 90 °C) (a) de la tension de cellule et (b) du débit de sortie et de la pression d'entrée d'hydrogène, mesurées sur une cellule commerciale Ni-3YSZ/8YSZ/LSCF, assemblée avec des interconnecteurs métalliques, en mode de fonctionnement SOFC, sous courant constant ($0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) pour un taux d'utilisation de l'hydrogène de 60 %. Ces résultats ont été obtenus au laboratoire par B. Morel.

Ce chapitre s'organise comme suit. Les paramètres du calcul numérique ainsi que le choix des études de sensibilité sont dans un premier temps introduits (cf. § 1). Les conséquences de l'intégration de la cellule dans le SRU, tel que modélisée, sur ses degrés de liberté et son état de contrainte font ensuite l'objet d'un paragraphe spécifique (cf. § 2). La dernière partie du chapitre (cf. § 3) est consacrée à la robustesse mécanique de la cellule et du joint d'étanchéité, analysée sur le cycle de vie entier de l'EVHT tel que défini au chapitre II (cf. § II-3.3.4). Les différentes études de sensibilités ont permis d'aboutir à un ensemble de préconisations visant à minimiser le risque de rupture du SRU, celles-ci sont discutées dans le § 4.

1. Paramètres du modèle et choix des études de sensibilité

1.1. Paramètres physiques du modèle et rappel de la géométrie de référence

La géométrie de référence étudiée est rappelée en Fig. 2. L'ensemble des paramètres (dimensions géométriques, coefficients thermoélastiques et viscoplastiques, robustesse mécanique) utilisés dans les calculs qui sont présentés dans ce chapitre sont disponibles en annexe 7. Toutefois, on détaille dans ce paragraphe les choix nécessaires qui ont été retenus afin de fixer certaines valeurs des paramètres des lois de comportement mécaniques des matériaux.

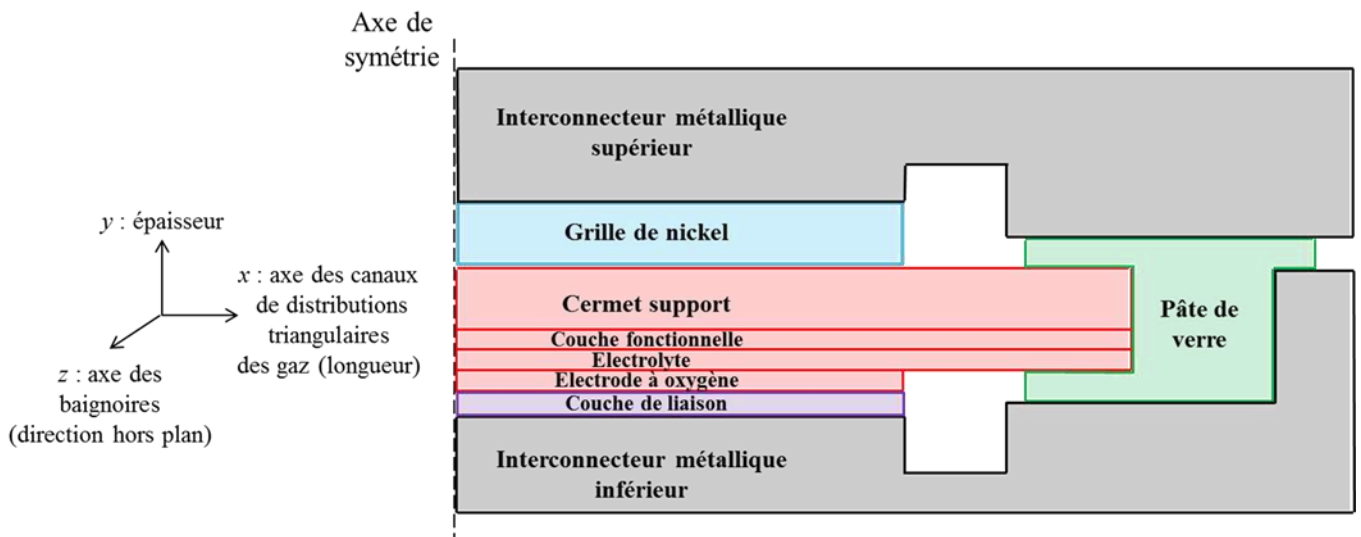


Figure V-2 : Rappel de la géométrie du SRU modélisée. Le système de coordonnées est également représenté.

Comportement thermoélastique des couches : la dépendance du module de Young des matériaux du SRU avec la température a été prise en compte. La rigidité de la grille de nickel et celle de la couche de liaison en LSM (considérées comme des matériaux homogènes dans le modèle thermomécanique, cf. § II-3.1) sont obtenues par une simple loi des mélanges [5]. Les coefficients élastiques de la couche fonctionnelle cathodique dans son état réduit proviennent d'un calcul d'homogénéisation réalisée sur sa microstructure tridimensionnelle (cf. § III-1.3.1). Le module de Young de la couche fonctionnelle dans son état oxydé a été estimé à partir des résultats expérimentaux de M. Radovic et E. Lara-Curzio [6] en fonction de la porosité. Le coefficient d'expansion thermique (ou CET) des matériaux est pris constant et correspond à la plage de température $20 \leftrightarrow 800$ °C. Le même CET est pris pour la couche fonctionnelle cathodique et le cermet support en raison de leur composition volumique identique (cf. tableau III-1). Dans le cas de référence, les coefficients de dilatation thermique s'échelonnent comme suit : $\alpha_{Grille\ de\ nickel} > \alpha_{interconnecteur} > \alpha_{cermet} \approx \alpha_{p\grave{a}te\ de\ verre} > \alpha_{Electrode\ O_2} = \alpha_{Couche\ de\ liaison\ en\ LSM} > \alpha_{Electrolyte}$. La variation du CET du cermet en

cyclage thermique, traduisant les processus de dégradation de la microstructure en cyclage, est simulée en une seule fois à la fin du premier cycle (cf. § II-3.2.1). Par défaut, la plus forte variation mesurée expérimentalement est considérée (i.e. +4.56 % en 50 cycles, cf. § III-2.2.2).

Comportement viscoplastique des couches : dans les domaines de température où leur comportement viscoplastique est activé (cf. § II-3.2.3), le cermet Ni-8YSZ, la pâte de verre et la grille de nickel suivent une loi de fluage secondaire de type Norton (cf. eq. II-36). Des essais de fluage en flexion quatre points, couplés à une modélisation analytique et numérique de l'essai, ont permis de déterminer les paramètres de la loi de fluage du cermet support ([7], cf. § III-2.1). Une démarche similaire n'a pu être mise en place pour la couche fonctionnelle cathodique en raison de sa très faible épaisseur ($\approx 10 \mu\text{m}$), qui limite la mise en place d'essais expérimentaux. Néanmoins, il a été proposé d'étendre la loi de fluage déterminée pour le support à celle de la couche fonctionnelle. Pour ce faire, le paramètre pré-exponentiel de la loi de Norton a été modifié afin de tenir compte de la porosité plus faible de la couche fonctionnelle. Cette modification conduit à une vitesse de fluage deux fois plus faible que celle du cermet support. :

$$\frac{d\varepsilon_{CFC}^{plastique}}{dt} = A_{CFC} \times \sigma^{n_{CFC}} \quad \text{avec} \quad A_{CFC} = 0.49 \times A_{CS} \text{ et } n_{CFC} = n_{CS} \quad (V-1)$$

La vitesse de fluage du nickel pur est appliquée à la grille de nickel. Notons qu'elle est de plusieurs ordres supérieure à celle du cermet. Enfin, au-delà de sa température de transition visqueuse, l'écoulement de la pâte de verre est considéré comme instantané (cf. § II-3.2.3). Néanmoins, afin de conserver des pas de calcul compatibles avec un temps de calcul acceptable, la vitesse de fluage de la pâte de verre a été prise du même ordre de grandeur que celle de la grille de nickel.

Le temps de fluage simulé avant le premier cycle thermique est de 1000 heures. La vitesse de montée et descente en température en cyclage thermique est faible ($1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) et correspond au protocole expérimental mis en place au laboratoire (cf. § I-2.1.4). Les pas de temps du calcul numérique sont progressifs, s'étalant de 1 milliseconde à 0.5 heure.

Les paramètres d'endommagement de la loi de Weibull pour les matériaux de la cellule sont issus de la littérature ([8], cf. tableau A7-5). Les coefficients pour la CFC et le CS proviennent d'essais réalisés sur des échantillons présentant une porosité semblable. Notons qu'une grande variabilité existe sur les coefficients du cermet support. Par ailleurs, l'intervalle de confiance sur les paramètres de Weibull de la CFC est pris en compte dans l'analyse de son endommagement.

1.2. Liste des études de sensibilité :

Une grande variabilité a été trouvée dans la littérature sur le coefficient de dilatation thermique du Crofer 22 APU et sur les alliages fer-chrome en général (cf. tableau A7-3). La teneur en Cr de la nuance Crofer 22 APU peut varier entre 20 et 24 %, or l'augmentation de la teneur en Cr est connue pour réduire la valeur du coefficient d'expansion thermique des aciers ferritiques [9] (diminution de 10% entre 18%Cr et 22%Cr [10]). D'autres éléments d'addition (réfractaires W, Nb) utilisés pour améliorer la tenue à la corrosion de l'alliage ont également une légère influence sur les CET [9, 11,12].

Or la déformation thermique des interconnecteurs est susceptible de piloter la déformation totale du SRU en raison de leur épaisseur et rigidité. Par conséquent, une étude de sensibilité a été réalisée sur le CET des plaques d'interconnexion en Crofer 22 APU, pour des valeurs allant de $11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ [13] à $14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$ [14]. Notons que l'étendue des valeurs testées couvre les cas où le CET des interconnecteurs est inférieur, proche, ou supérieur de celui du cermet support de la cellule. Dans le cas de référence, la valeur référencée du CET du Crofer 22 APU la plus éloignée de celle du cermet support a été retenue (i.e. $14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$) afin d'exacerber l'effet de l'intégration de la cellule dans le SRU.

Plusieurs études de sensibilité ont été dédiées aux dimensions géométriques du SRU. Différentes épaisseurs pour les plaques d'interconnexion ont ainsi été testées en raison de l'importance de ce paramètre de conception sur la réponse mécanique du SRU. Une épaisseur cumulée des plaques d'interconnexions allant de 0 (c'est-à-dire sans plaque) à 10 mm (soit un ratio $e_{\text{cermet}}/e_{\text{interconnecteur}}$ allant de 0.1 à $+\infty$) a été considérée. L'impact de la longueur de la cellule sur sa robustesse mécanique a été également étudié, pour des dimensions de cellules pouvant atteindre $1.07 \times 200 \times 200 \text{ mm}^3$. En effet, la probabilité de survie, calculée selon l'approche probabiliste de Weibull, est fonction du volume sous contrainte en traction (cf. § II-3.5).

Une étude de sensibilité portant sur les propriétés mécaniques des matériaux en contact avec la cellule et les interconnecteurs a été menée afin d'étudier les interactions mécaniques entre la cellule et le reste du SRU. Ainsi, plusieurs modules de Young de la couche de liaison en LSM (dont la valeur n'est pas connue précisément, cf. § I-2.1.3) ont été testées. La valeur de référence correspond à une simple loi des mélanges. Une rigidité très faible (1 GPa) a également été testée. Un module de Young quasi-nul du matériau a été considéré afin de traiter facilement, dans le modèle numérique, le cas d'une interface non liée (i.e. une pseudo-condition de contact sans frottement) entre la cellule et l'interconnecteur métallique inférieur. Enfin, l'effet du matériau des joints d'étanchéité a été étudié, sur la base d'une température de transition vitreuse de la pâte de verre $T_{g\text{ PAT}}$ variable, avec des valeurs comprises entre la température de fluage de la grille de nickel (436 °C) et la température du four en fonctionnement (800 °C).

1.3. Choix des modèles analytique et numérique:

Une description analytique simplifiée du calcul des contraintes, développée en parallèle du modèle numérique complet (cf. § II-3.4 et annexe 5), permet de réduire significativement le temps de calcul. Une bonne concordance est observée entre les résultats des deux modèles et valide par conséquent les simplifications utilisées dans la représentation analytique, dans son domaine d'applicabilité (cf. annexe 4-1). En particulier, le choix du modèle analytique est pertinent pour calculer l'état de contrainte au centre de la cellule, suite à une variation uniforme de température ou à une modification des propriétés thermoélastiques d'un des matériaux du SRU. Dans la suite du manuscrit, les résultats ne sont pas distingués, que le modèle analytique ou numérique soit employé.

2. Influence de l'environnement de la cellule sur sa réponse mécanique

L'intégration de la cellule dans un environnement SRU induit de nombreuses interactions mécaniques, prises en compte dans la modélisation numérique. Ces dernières proviennent de la création de liens mécaniques continus de la cellule aux interconnecteurs, réalisés par des transformations au sein des couches de contact, et par la présence du joint vitrocéramique à l'extrémité du SRU. Ce paragraphe se propose de mettre en évidence les conséquences de l'intégration de la cellule sur ses degrés de liberté (cf. § 2.1) et sur son état de contrainte par rapport au cas d'une cellule seule (cf. § 2.2).

2.1. Impact de l'environnement SRU sur la courbure et les déformations longitudinales de la cellule

Les plaques d'interconnexions, matériaux les plus épais et rigides du SRU, sont susceptibles de modifier la courbure et la déformation de la cellule. Parmi les matériaux les reliant, la couche de liaison en LSM est la seule à conserver sa rigidité sur tout le domaine de température étudié. Elle est donc susceptible de transmettre les déformations de l'interconnecteur métallique à la cellule.

Des calculs préliminaires ont montré que, dans le cas de référence, l'interconnecteur inférieur impose à la fois sa planéité et sa déformation thermique à la cellule. Cette conclusion reste valable y compris pour une rigidité très faible de la couche de liaison en LSM (jusqu'à environ 1 GPa). Ce résultat indique que, du moment que la couche de liaison en LSM possède une rigidité minimale, celle-ci transmet intégralement les déformations de l'interconnecteur à la cellule.

Par ailleurs, la planéité de la cellule se vérifie également pour des épaisseurs de plaques d'interconnexion relativement minces (supérieures à 1 mm). Notons que cette dimension est largement plus faible que l'épaisseur des plaques d'interconnexion du cas de

référence ce qui signifie que la cellule reste plane dans notre géométrie. Il en résulte que l'hypothèse de planéité imposée sur les bords inférieur et supérieur du SRU dans le modèle (cf. Fig. II-17) a un effet quasi-nul (car redondant) sur le calcul des contraintes. Ce résultat est cohérent avec les travaux de C.K. Lin et al. [5] et de A. Nakajo et al. [15]. Pour rappel, cette hypothèse de planéité est justifiée par la présence de plaques épaisses terminales aux extrémités de l'empilement (cf. § II-3.3.2).

2.2. Impact de l'environnement SRU sur l'état de contrainte de la cellule

De nombreuses études dans la littérature (cf. § I-3.2.3) ont été effectuées dans le cas d'une cellule seule (i.e. libre de se courber et de se déformer). Or, le paragraphe précédent a clairement montré que ce cas n'est pas représentatif d'une cellule bridée dans un empilement. On va donc dans ce paragraphe comparer l'état de contrainte de la cellule intégrée dans le SRU (pour le cas de référence uniquement) par rapport aux deux situations suivantes :

- la cellule seule, libre de se courber et de se déformer,
- la cellule seule, uniquement maintenue plane sur ses bords supérieur et inférieur et libre de glisser librement dans le plan (x, z) (système de coordonnées indiqué en Fig. 2).

Les niveaux de contrainte calculés dans l'électrolyte et la couche fonctionnelle cathodique ainsi que la courbure de la cellule sont affichés dans le tableau 1, pour plusieurs chargements successifs. Ces résultats sont analysés dans les paragraphes suivants.

Tableau V-1 : Contraintes longitudinales σ_{xx} (sur l'axe de symétrie de la cellule, au milieu de l'électrolyte et de la couche fonctionnelle cathodique) et courbure $1/\xi$ de la cellule (sur la zone comprise entre les couches de contact) calculées selon que la cellule soit considérée seule (i.e. libre de se déformer et de se courber), maintenue plane ou intégrée dans le SRU.

Etapas simulées	Etat de contrainte et courbure de la cellule :		
	cellule libre / cellule plane / cellule dans le SRU		
	$\sigma_{xx}^{Electrolyte}$ (MPa)	σ_{xx}^{CFC} (MPa)	$1/\xi$ (m^{-1})
Refroidissement depuis la température de mise en forme à celle du four en fonctionnement	-172.8 / -189.5 / -189.8	28.0 / 8.2 / 8.2	0.18 / 0.0 / 0.0
Réduction du cermet à 800 °C	-152.4 / -181.4 / -188.9	25.6 / 8.8 / 4.6	0.33 / 0.0 / 0.0
Fluage du cermet pendant 1000 heures à 800 °C	-89.1 / -144.4 / -188.3	2.4 / 3.0 / 0.3	0.74 / 0.0 / 0.0
Demi-cycle thermique : $\Delta T : 800 \rightarrow 20$ °C	-428.6 / -570.1 / -1083.6	39.8 / 14.6 / -174.9	1.24 / 0.0 / 0.0
Variation du coefficient de dilatation thermique de l'électrode à hydrogène à 800 °C	-132.8 / -202.8 / -194.5	15.3 / 7.3 / 35.4	0.91 / 0.0 / 0.0

Effet de la planéité sur l'état de contrainte de la cellule : cet effet est analysé en comparant l'état de contrainte d'une cellule libre à celui d'une cellule maintenue plane (mais libre de glisser dans le plan (x, z)). La courbure de la cellule affecte fortement son état de contrainte par l'ajout d'un gradient de déformation élastique suivant son épaisseur :

$$\varepsilon^{el\ flexion}(y) = \frac{\hat{y} - y}{\xi} \quad (V - 2)$$

Avec y la position suivant l'épaisseur des couches, \hat{y} la position de l'axe neutre et ξ le rayon de courbure du multicouche. Dans la cellule libre de se courber, cette contribution induit un fort gradient de contrainte dans le cermet support épais ($-9.6 \leq \sigma_{xx}^{CS} \leq 17.8$ MPa à la fin du demi-cycle thermique) tandis qu'elle modifie fortement la contrainte moyenne dans les couches minces de la cellule (cf. tableau 1 et Fig. 3). Par exemple, la contrainte longitudinale de la couche fonctionnelle cathodique chute de 28.0 à 8.2 MPa si la planéité est imposée lors du refroidissement initial à la température du four en fonctionnement. Globalement, le maintien à plat de la cellule diminue le niveau de contrainte en traction dans l'électrode à hydrogène (et donc le risque d'endommagement associé) et augmente la contrainte en compression dans l'électrolyte et l'électrode à oxygène.

Pendant le fluage du cermet, la courbure de la cellule libre augmente significativement (cf. tableau 1). Néanmoins, la relaxation des contraintes réduit l'intensité du gradient dans le cermet. Lorsque la cellule est maintenue plane, la vitesse de relaxation des contraintes, pendant le fluage du cermet, est significativement inférieure en raison de niveaux de contraintes initiales plus faibles dans l'électrode à hydrogène (cf. Fig. 4). Ainsi, après 1000 heures de fluage à 800°C, la relaxation des contraintes dans la CFC n'est que de 65.9 % lorsque la cellule est maintenue plane tandis qu'elle est de 90.6 % lorsque la courbure de la cellule est autorisée. Par ailleurs, la planéité réduit de manière intrinsèque la vitesse de relaxation des contraintes. En effet, pour un niveau de contrainte identique, un taux de relaxation inférieur est calculé lorsque la cellule est maintenue plane (cf. Fig. 4).

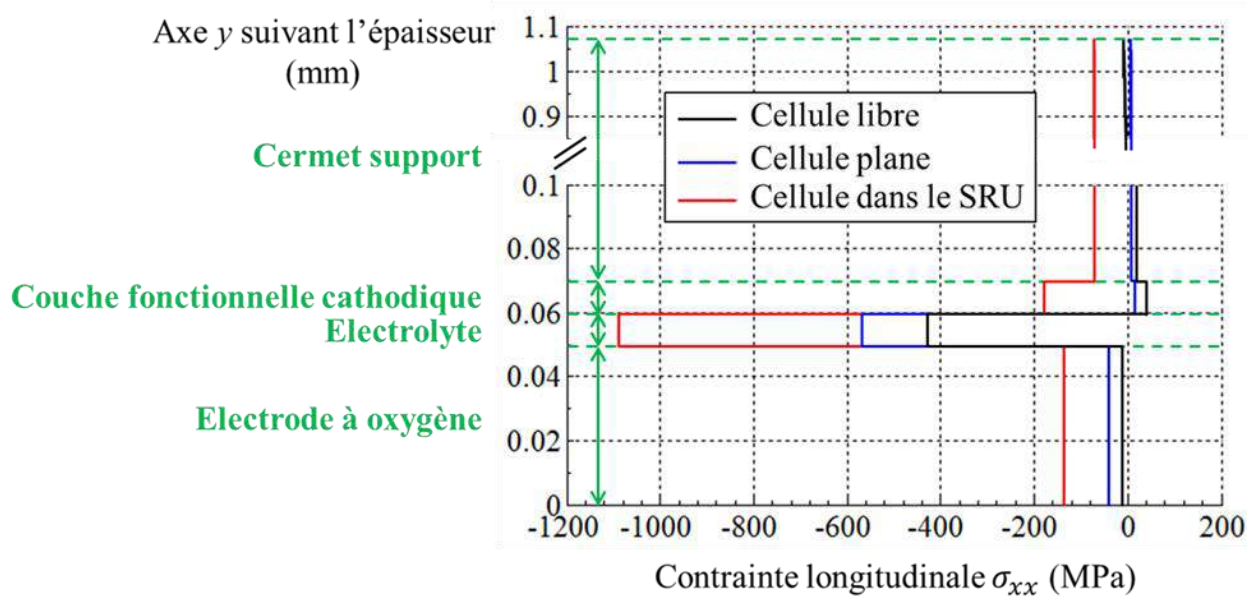


Figure V-3 : Contrainte longitudinale σ_{xx} calculée sur l'axe de symétrie de la cellule à la fin du premier arrêt (demi-cycle thermique correspondant au refroidissement de 800°C à 20°C, cf. tableau 1). Trois configurations sont comparées : la cellule libre, maintenue plane et intégrée dans le SRU.

Effet du pilotage de la déformation longitudinale par les interconnecteurs sur l'état de contrainte de la cellule : cet effet est analysé en comparant l'état de contrainte du cas de référence (SRU) à celui de la cellule maintenue plane mais libre de se déformer.

On note dans le tableau 1 que l'environnement SRU modifie fortement l'état de contrainte de la cellule par rapport au cas où elle est simplement maintenue plane. Par exemple, à la suite du premier arrêt (demi-cycle thermique du tableau), l'ensemble des couches de la cellule maintenues dans le SRU sont en compression (cf. Fig. 3) en raison d'un coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs supérieur aux matériaux de la cellule. En comparaison, lorsque seule la cellule plane est considérée, l'électrode à hydrogène est systématiquement dans un état de contrainte en traction (cf. tableau 1). De ce point vu, l'état de contrainte dans la cellule au cours des cycles thermomécaniques est fortement affecté par l'environnement du SRU. L'analyse fine de cet état de contrainte du SRU et des risques d'endommagement associés est discutée à la section suivante.

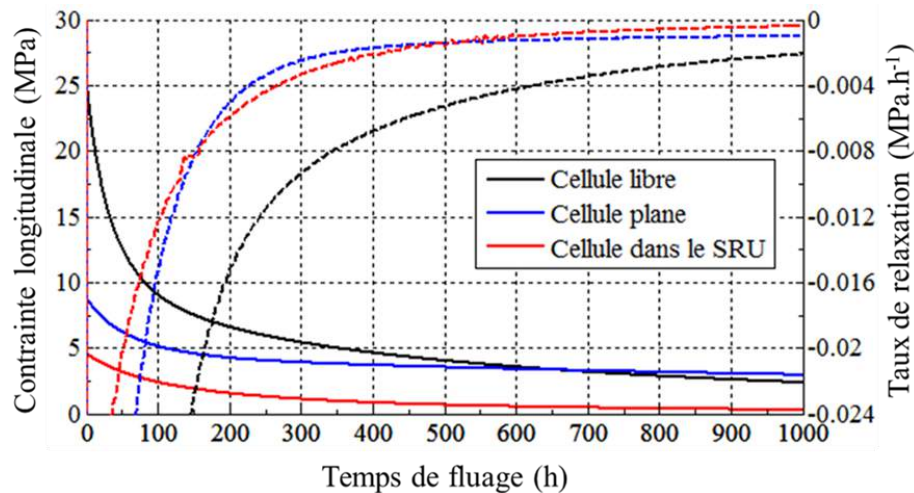


Figure V-4 : Contrainte longitudinale (traits plein) et taux de relaxation de la contrainte longitudinale (traits pointillés) au centre de la couche fonctionnelle cathodique sur l'axe de symétrie de la cellule pendant le fluage du cermet. Les trois configurations de cellule du tableau 1 sont comparées (cellule libre, cellule plane et cellule intégrée dans le SRU).

3. Analyse de la robustesse mécanique de la cellule dans le SRU sur son cycle de vie

Ce paragraphe se propose d'analyser la robustesse mécanique de la cellule intégrée dans le SRU sur l'ensemble du cycle de vie de l'EVHT modélisé. On traite dans un premier temps le cas d'une température homogène dans la structure. Dans ce cadre, on s'intéressera à l'impact des cycles thermomécaniques. Dans un second temps, on analysera l'impact d'un fonctionnement sous courant (impliquant des gradients de température). Enfin, une étude de sensibilité sur les paramètres géométriques et matériaux du SRU est présentée.

3.1. Etude à température homogène et effets des cycles thermomécaniques

Dans le cas de référence, le coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs est supérieur à celui des couches de la cellule et de la pâte de verre ($14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$ [14]). Le joint vitrocéramique et la grille de nickel rentrent dans leur domaine viscoplastique à $614^{\circ}C$ [1] et $436^{\circ}C$ ¹ respectivement. Enfin, la couche de liaison en LSM présente une rigidité moitié moindre de celle de l'électrode à oxygène.

¹ Le nickel, métal pur, commence à fluer pour une température supérieure à 3 dixièmes [16] de sa température de fusion égale à $1453^{\circ}C$ [17].

3.1.1. Etude à température homogène

Dans ce paragraphe, on traite les étapes de mise en forme de la cellule, de la réduction du cermet et d'un fonctionnement avec une tension de cellule égale au thermoneutre.

La contrainte longitudinale σ_{xx} calculée sur l'axe de symétrie de la cellule et des couches de contact est affichée dans le tableau 2 pour les étapes successives du cycle de vie de l'EVHT modélisé. Celle-ci est représentative du niveau de contrainte régnant sur la majeure partie de la cellule prise entre les deux couches de contact. En effet, l'état de contrainte s'éloigne de celui pris sur l'axe de symétrie uniquement au-delà des couches de contact et donc de la surface active de la cellule (cet effet est par exemple visible pour l'électrolyte en Fig. 6b). Par ailleurs, sur le même intervalle, la contrainte hors plan σ_{zz} est trouvé identique à la contrainte longitudinale σ_{xx} , soit : $\sigma_{xx}^{cellule}(|x| < 48 \text{ mm}) \approx \sigma_{xx}^{cellule}(x = 0) \approx \sigma_{zz}^{cellule}(x = 0)$ ¹. En conséquence, sur la zone électrochimiquement active, la cellule et les couches de contacts subissent un état de contrainte plan équibiaxial.

Tableau V-2 : Contraintes longitudinales, sur l'axe de symétrie du SRU, au milieu des couches de la cellule et des couches de contact (couche de liaison en LSM côté anodique et grille de nickel côté cathodique). La variation du coefficient de dilatation thermique du cermet correspond à l'effet mesuré sur 50 cycles thermiques (cf. § 1.1).

Etapes du cycle de vie de l'EVHT (cf. Fig. II-19)	Contrainte longitudinale σ_{xx} (MPa)					
	Cellule				Couches de contact	
	Electrode à hydrogène CS	CFC	Electrolyte	Electrode à oxygène	Côté anodique	Côté cathodique
Refroidissement depuis la température de mise en forme à celle du four en fonctionnement	3.2	8.2	-189.8	-27.7	0.0	0.0
Réduction du cermet à 800 °C	1.5	4.4	-189.1	-27.5	0.1	-0.3
Fluage du cermet pendant 1000 heures à 800 °C	0.3	0.3	-188.3	-27.2	0.1	-0.3
Demi-cycle thermique : 800 → 20 °C	-72.3	-174.9	-1083.6	-138.1	-56.8	72.4
Demi-cycle thermique : 20 → 800 °C	0.3	0.3	-188.3	-27.2	0.1	-0.6
Variation du coefficient de dilatation thermique de l'électrode à hydrogène à 800 °C	11.9	35.4	-194.5	-29.2	-0.9	-0.6
Demi-cycle thermique : 800 → 20 °C	-33.8	-84.2	-1091.2	-139.3	-57.2	72.3

¹ On rappelle que la demi-longueur de l'électrolyte est égale à 50 mm et que l'axe de symétrie est localisé en $x = 0$. Sur l'extrémité de la cellule, la contrainte hors plan est calculée inférieure ou égale à la contrainte longitudinale.

L'état de contrainte, ainsi que l'endommagement mécanique associé, calculé dans les couches de la cellule à chaque étape du cycle de vie de l'EVHT est discuté ci-après.

Refroidissement depuis la température de mise en forme à celle du four en fonctionnement : l'ensemble des interactions mécaniques entre la cellule et le reste du SRU ne sont pas activées lors de la première montée en température. En conséquence, la cellule est simplement maintenue plane et reste libre de se déformer longitudinalement (cf. § II-3.2.2). Dès lors, le cermet support pilote la déformation de la cellule en raison de sa forte épaisseur et rigidité par rapport aux autres couches de la cellule. L'électrode à hydrogène est donc dans un état de contrainte initial légèrement en traction, tandis que l'électrolyte et l'électrode à oxygène sont en compression (cf. tableau 2).

Par la suite, les liens mécaniques continus entre les interconnecteurs, les couches de contact et la cellule sont créés (cf. § II-3.2.2). Ces liens s'étendent sur toute la surface active de la cellule correspondant à la surface de l'électrode à oxygène (i.e. pour $|x| < 50$ mm).

Réduction du cermet à 800 °C : la variation du module de Young du cermet, due à sa réduction, ne modifie pas l'état de contrainte dans les autres couches au centre du SRU (cf. tableau 2). En effet, cette étape, effectuée à température constante, est réalisée avec une déformation totale quasi-constante imposée par les plaques d'interconnexion rigide. Les calculs montrent que la réduction du cermet entraîne une variation de l'état de contrainte limitée dans l'électrode H₂. Notons cependant que la baisse de rigidité du cermet est susceptible d'impacter fortement l'état de contrainte de l'électrode à hydrogène, lors des cycles thermiques. En effet, la déformation totale du cermet étant pilotée par les interconnecteurs, sa déformation élastique absolue est potentiellement élevée en cyclage thermique.

Fluage du cermet pendant 1000 heures à 800 °C : à la température de fonctionnement, le cermet flue avec une vitesse de relaxation des contraintes maximale, en raison du blocage des déformations totales par les interconnecteurs. En effet, ce bridage implique que l'intégralité de la déformation plastique engendrée par le fluage du cermet est égale à la déformation élastique relaxée (soit une relaxation des contraintes maximale pour une contrainte initiale donnée) :

$$\frac{d\varepsilon^{pl}}{dt}(\sigma) = -\frac{d\varepsilon^{el}}{dt} \quad \text{avec} \quad \varepsilon^{tot}_{\text{constante}} = \varepsilon^{el} + \frac{\varepsilon^{th}}{\text{constante}} + \varepsilon^{pl} \quad (V-3)$$

La moitié des contraintes dans le cermet support et la couche fonctionnelle cathodique est relaxée au bout d'environ 340 et 110 heures respectivement (cf. Fig. 5). Enfin, la quasi-totalité des contraintes dans l'électrode à hydrogène est relâchée à la fin des mille heures attribuées à l'étape de fluage du cermet (cf. tableau 2 et Fig. 5).

Par contre, comme la déformation totale est imposée par les interconnecteurs, les contraintes dans les autres couches de la cellule ne sont pas modifiées, dans la zone active de

la cellule (i.e. pour $|x| < 50$ mm). Cela signifie que l'électrolyte et l'électrode à oxygène conservent leur état de contrainte en compression protecteur en cas de ré-oxydation accidentelle du nickel. En effet, on rappelle que la ré-oxydation du nickel, réalisée pour une cellule seule, s'accompagne d'une expansion volumique du cermet qui met en traction les couches minces de la cellule, ce qui mène à leur rupture [18] (cf. § I-2.2).

Notons que les contraintes dans l'électrolyte se relaxent néanmoins à l'extrémité de la cellule (i.e. pour $|x| > 50$ mm) lors du fluage du cermet (cf. Fig. 6b). En effet, dans cette zone, la déformation totale de la cellule n'est bloquée ni par la pâte de verre visqueuse ni par les interconnecteurs (via la couche de liaison en LSM).

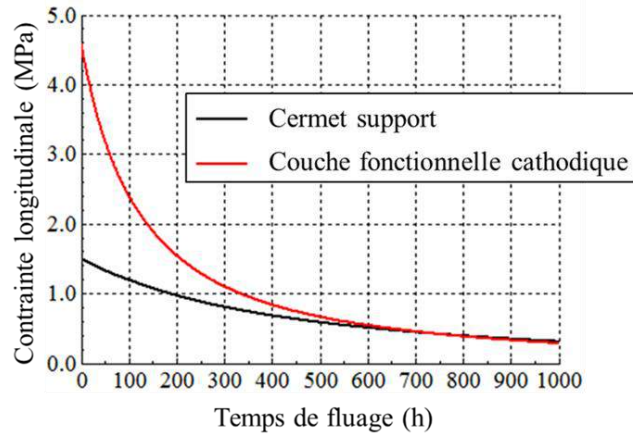


Figure V-5 : Contrainte longitudinale au centre du cermet support et de la couche fonctionnelle cathodique, sur l'axe de symétrie de la cellule, pendant le fluage du cermet à la température du four en fonctionnement (800 °C) pendant 1000 heures.

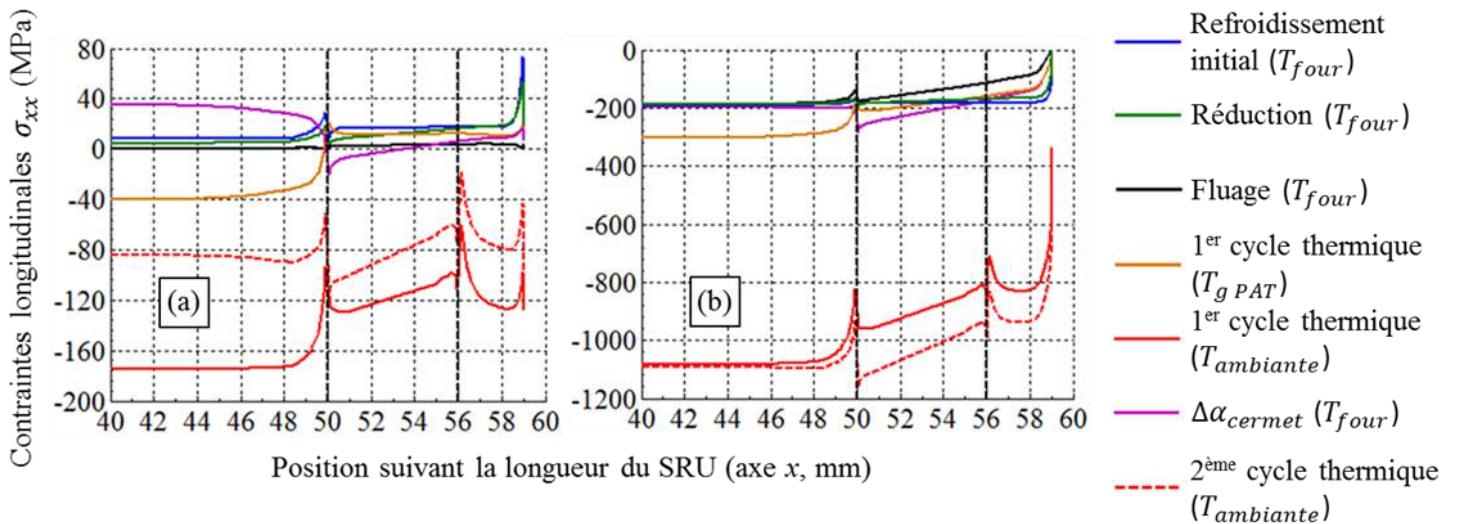


Figure V-6 : Contraintes longitudinales suivant la longueur de la cellule calculées en plusieurs étapes du cycle de vie de l'EVHT pour (a) la couche fonctionnelle cathodique et (b) l'électrolyte. La limite de la surface active, correspondant également à la limite des couches de contact, ($|x| = 50$ mm), ainsi que le début des bras de la pâte de verre enserrant la cellule sur son extrémité ($|x| = 56$ mm) sont indiqués par des traits pointillés noirs.

3.1.2. Effet des cycles thermomécaniques

Premier cycle thermique : Les simulations montrent que la déformation totale de la cellule en son centre est directement imposée par la déformation thermique des plaques d'interconnexion. En ne considérant pas de variation du CET du cermet en cyclage thermique, l'évolution de la contrainte dans les couches de la cellule est donc réversible avec la température, comme montré dans le tableau V-2. En conséquence, le passage du domaine élastique au domaine viscoplastique (et vice-versa) de la grille de nickel et de la pâte de verre n'influent que très peu sur la déformation totale (et donc l'état de contrainte) au centre de la cellule. En effet, la couche de liaison en LSM, rigide quel que soit la température, transmet la déformation de l'interconnecteur inférieur à la cellule. Ainsi, à la température ambiante, l'ensemble des couches de la cellule, ainsi que la couche de liaison en LSM, subissent une contrainte équibiaxiale en compression résultant de la contraction thermique de l'interconnecteur inférieur (cf. tableau 2).

En revanche, ce blocage mécanique n'est pas effectif sur l'extrémité de la cellule (i.e. pour $|x| > 50$ mm), de la température du four en fonctionnement jusqu'à la température de transition vitreuse de la pâte de verre ($T_{g\text{ PAT}} = 614$ °C). En effet, sur ce domaine de température, la pâte de verre visqueuse (en contact avec la cellule à partir de $|x| > 56$ mm) ne limite pas la déformation de la cellule. Par conséquent, cette dernière est, localement sur son extrémité, pilotée par la déformation du cermet support, en raison de sa forte épaisseur et rigidité par rapport aux autres couches de la cellule. Ainsi, la variation de température $T_{\text{four}} \rightarrow T_{g\text{ PAT}}$ induit un état de contrainte légèrement en traction dans l'électrode à hydrogène sur son extrémité (cf. Fig. 6a).

En dessous de la température de transition vitreuse de la pâte de verre, les plaques d'interconnexions gouvernent la déformation de la cellule, non seulement en son centre mais également sur ses deux extrémités (via la pâte de verre rigide). Par conséquent, la cellule est mise en compression sur toute sa longueur. Néanmoins, un décalage entre la déformation élastique au centre de la cellule et son extrémité persiste en raison de l'historique du chargement. Enfin, notons que la partie de la cellule comprise entre la limite des couches de contact et le début de la pâte de verre (i.e. $50 < x < 56$ mm) est mise en compression par les zones environnantes.

A la température ambiante, la contrainte de compression atteinte dans l'électrolyte est très forte : -1083.6 MPa à la fin du premier demi-cycle thermique (cf. tableau 2). A titre de comparaison, il s'agit d'une valeur environ deux fois et demie supérieure à celle subie par l'électrolyte d'une cellule seule pour le même chargement (cf. tableau 1). Néanmoins, cette valeur reste très inférieure à la contrainte de résistance en compression de la zircone dense (2068 MPa, [19, 20]).

Les contraintes de compression calculées dans l'électrode O₂ et dans la CFC sont respectivement de -138 MPa et - 175 MPa. En raison de leur nature poreuse, les électrodes sont susceptibles de s'endommager en compression. Peu de données sont disponibles sur les

contraintes de rupture en compression des matériaux communément utilisés dans les applications SOEC ou SOFC. Néanmoins, X. Liu et al. [21] ont estimé les contraintes de rupture en traction et compression sur des céramiques poreuses (NiO-8YSZ et LSM) avec la méthode des éléments discrets, sur la base de microstructures générées numériquement [21]. Nous faisons l'hypothèse que le ratio entre la contrainte à rupture de compression et celle en traction obtenu par X. Liu et al. [21] sur le cermet oxydé est applicable au cermet réduit. La contrainte de rupture en compression de la couche fonctionnelle cathodique est ainsi estimée à environ 2.4 fois celle en traction (cf. annexe 7). Soumise à un chargement équi-biaxial en traction, la probabilité de rupture de la CFC est de 5 % et 95 % pour une contrainte équi-biaxiale de 39.6 et 77.1 MPa respectivement. La contrainte de résistance en compression équi-biaxiale de la CFC est donc estimée comprise entre -95.4 et -185.8 MPa. Il en résulte un endommagement probable en compression de la couche fonctionnelle cathodique dès les premiers cycles thermiques (cf. tableau 2). La même démarche appliquée à l'électrode à oxygène LSM donne une contrainte de résistance en compression équi-biaxiale comprise entre -28.6 et -52.4 MPa, ce qui conduirait également à une rupture du matériau (cf. tableau 2). Ces résultats montrent clairement qu'un endommagement mécanique des couches actives de la cellule est probable dès les premiers cycles thermiques. S'agissant d'une rupture en compression de couches poreuses, la microfissuration entre les particules frittées doit impacter les performances électrochimiques sans pour autant conduire à un arrêt définitif du fonctionnement de la cellule. Il est important de noter que ce résultat est cohérent avec la baisse des performances électrochimiques de la cellule enregistrée au cours des six premiers cycles thermiques dans un banc de test représentatif d'un SRU typique (cf. Fig. 1).

Estimer la rupture de la couche de liaison en LSM et de la grille de nickel s'avère plus difficile dans notre étude, en raison de l'homogénéisation simple réalisée sur ces dernières, et du frittage partiel de la couche de contact cathodique. Néanmoins, en considérant la contrainte de compression élevée de la couche de liaison en LSM (cf. tableau 2), associée au faible module de Young choisi, et aux contraintes de rupture en compression calculées par X. Liu et al. sur du LSM de même porosité [21], la rupture de cette couche est également possible en cyclage thermique. Cet endommagement est susceptible de conduire à une augmentation de la résistance de contact entre l'interconnecteur et l'électrode O₂, et par suite à une baisse des performances électrochimiques du SRU. En revanche, il est peu probable qu'une rupture intervienne dans la grille de nickel. En effet, la contrainte de rupture en traction du nickel pur (317 MPa, [17]) est très supérieure à celle calculée à la température ambiante (≈ 72 MPa, cf. tableau 2).

Variation du coefficient de dilatation thermique de l'électrode à hydrogène : l'impact de l'augmentation du coefficient de dilatation du cermet après plusieurs cycles thermiques sur la robustesse de la cellule est analysé à la température du four en fonctionnement et à la température ambiante :

• A la température du four en fonctionnement : de même que pour la réduction du cermet, la variation du CET de l'électrode à hydrogène est réalisée à déformation totale quasi-constante au centre de la cellule. En conséquence, l'état de contraintes dans les autres couches du SRU reste inchangé, tandis que la variation de déformation thermique dans le cermet se traduit par une variation égale, mais de signe opposé, de la déformation élastique :

$$\begin{aligned} \varepsilon^{tot} &= \varepsilon^{el} + \varepsilon^{th} + \varepsilon^{pl} \Rightarrow \Delta\varepsilon^{el} \approx -\Delta\varepsilon^{th} \\ &\approx \text{constante} \quad \text{constante} \end{aligned} \quad (V-4)$$

soit : $\Delta\sigma_i^{\Delta\alpha_{cermet}} \approx -E_i^{eff} \times \Delta\alpha_i \times (T_{four} - T_{mise\ en\ forme})$

Avec $\Delta\alpha_i$ la variation du coefficient de dilatation thermique de la couche i . Notons que la variation de contrainte est indépendante du CET des interconnecteurs (cf. eq. 4). Ainsi, bien que l'augmentation du CET du cermet en cyclage thermique conduit à se rapprocher de la valeur de celle des interconnecteurs dans le cas de référence, cela n'induit pas nécessairement une réduction de la contrainte dans l'électrode à hydrogène. Au contraire, une contrainte en traction plus élevée est calculée dans le cermet support et la couche fonctionnelle cathodique à 800 °C (cf. tableau 2). La probabilité de survie calculée dans le volume de la CFC compris entre les couches de contact du SRU est tracée en fonction de la variation du coefficient de dilatation thermique du cermet en Fig. 7a.

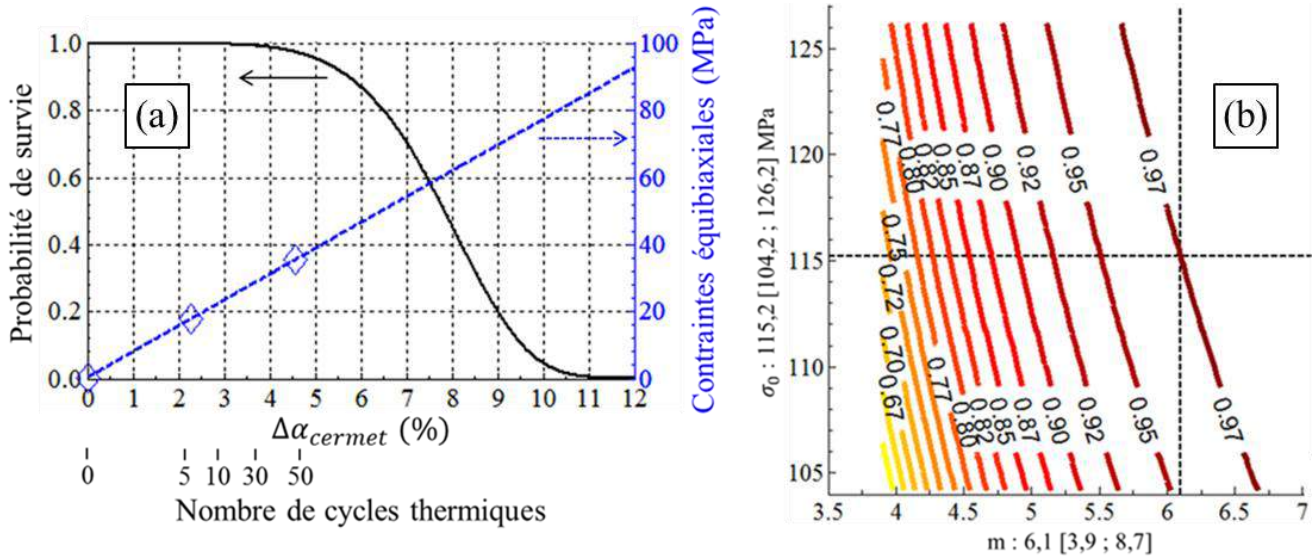


Figure V-7 : (a) Probabilité de survie et contrainte équibiaxiale calculées dans la couche fonctionnelle cathodique, dans le volume compris entre les couches de contact du SRU (i.e. pour $|x| \leq 50$ mm), à la température du four en fonctionnement (800°C) en fonction de la variation du coefficient de dilatation thermique du cermet induite par des cycles thermiques cumulés. Les points de calcul sont indiqués par le symbole \diamond et confirment l'évolution linéaire (en traits pointillés bleu) de la contrainte équibiaxiale avec la variation du CET du cermet. (b) Cartographie de la probabilité de survie de la CFC sur l'intervalle de confiance des coefficients de Weibull (les valeurs entre crochets indiquent l'intervalle de confiance à 95 %) pour une variation du CET du cermet de 4.56 % (i.e. 50 cycles thermiques).

La variation du coefficient de dilatation thermique du cermet, cumulée sur une cinquantaine de cycles thermiques, induit un risque négligeable d'endommagement dans le volume de la couche fonctionnelle cathodique (cf. Fig. 7a). En calculant la probabilité de survie sur l'intervalle de confiance des paramètres de Weibull de la CFC, une probabilité de survie élevée est conservée, sauf pour les valeurs extrêmes (cf. Fig. 7b). La rupture de la CFC est attendue pour une augmentation du CET du cermet nettement supérieure à celle mesurée expérimentalement ($0.05 \leq P_s \leq 0.95$ pour $5.1 \leq \Delta\alpha_{\text{cermet}} \leq 9.9 \%$). Par ailleurs, on rappelle que l'évolution du CET du cermet change rapidement sur les dix premiers cycles thermiques avant de ralentir (cf. § III-2.2). Il apparaît donc que l'augmentation du CET du cermet après un cumul d'un grand nombre de cycles thermiques n'est pas suffisante pour provoquer la rupture de la CFC soumise à un chargement en traction à température de fonctionnement.

Par ailleurs, les résultats affichés en Fig. 7 correspondent à l'effet cumulé de plusieurs cycles thermiques, sans période de fonctionnement intermédiaire. Or, dans un cadre opératoire normal, un temps long de fonctionnement entre deux cycles thermiques est attendu. Les contraintes engendrées par l'évolution du CET du cermet à chaque cycle thermique dans l'électrode à hydrogène sont alors relaxées. Par ailleurs, il a été montré que la vitesse de relaxation des contraintes du cermet dans la configuration SRU est maximale (cf. § 3.1.1). Ainsi, on calcule que 90 heures de fluage à la température du four en fonctionnement suffisent à relaxer la moitié des contraintes accumulées dans le cermet suite à 50 cycles thermiques. L'état de contrainte initiale (i.e. quasi-nul) est retrouvé au bout de 1000 heures de fluage.

Pour l'état de contrainte à la température de fonctionnement de l'électrolyseur, cette analyse montre que le cumul d'un grand nombre de cycles thermiques, associé à une modification du CET du cermet, ne devrait pas induire un endommagement supplémentaire de la couche.

- A la température ambiante : l'état de contrainte dans l'électrode à hydrogène à la température ambiante est fortement impactée par la variation du CET du cermet en cyclage thermique. En effet, d'une part, la composante en traction générée à 800°C est conservée (en absence de fluage intermédiaire entre les cycles successifs), et d'autre part la réduction de l'écart avec le CET des interconnecteurs métalliques entraîne une diminution de la contrainte en compression engendrée par le refroidissement du SRU. En conséquence l'état de contrainte en compression à 20°C est significativement inférieur à celui du premier cycle thermique dans la cathode ($\approx -50 \%$, cf. tableau 2) et devient inférieur à la contrainte de rupture en compression estimée du matériau.

Dans le cas où un temps de fonctionnement suffisamment long est appliqué entre chaque cycle thermique, la diminution du niveau de contrainte en compression calculée dans l'électrode à hydrogène à la température ambiante est moins forte. Une contrainte équibiaxiale en compression de -122.0 et - 51.5 MPa est calculée respectivement dans la CFC et le CS à la température ambiante au bout de 50 cycles thermiques (soit $\approx -30 \%$, par rapport au premier cycle thermique). La réduction du niveau de contrainte dans la CFC est néanmoins

insuffisante pour stopper l'endommagement du matériau en compression. En conséquence, dans le cas de référence, chaque cycle thermique est ainsi susceptible d'endommager en compression la CFC à la température ambiante.

3.1.3. Etat de contrainte et endommagement de la pâte de verre (température homogène et cycles thermomécaniques)

Le joint vitrocéramique assure l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique. Pour ce faire, il est en contact direct avec la cellule et les interconnecteurs métalliques sur l'extrémité du SRU (cf. Fig. II-13). On rappelle que ce matériau est initialement déposé sous la forme d'une pâte de verre non rigide lors de l'assemblage du SRU à la température ambiante (cf. § I-2.1.3). Lors du protocole de démarrage, le traitement thermique effectué à 900 °C afin de réaliser l'étanchéité des compartiments (cf. § I-2.1.4), lui confère sa rigidité en dessous de sa température de transition vitreuse $T_{g\text{ PAT}}$ (614 °C dans le cas de référence). Par conséquent, lors des cycles thermiques, le joint d'étanchéité est soumis à un état de contrainte non nulle, potentiellement dommageable, à température ambiante.

Etat de contrainte du joint vitrocéramique à la température ambiante : le coefficient de dilation thermique de la pâte de verre, similaire à celui du cermet support, est inférieur à celui des plaques d'interconnexions dans le cas de référence. Ces dernières compriment donc la pâte de verre en cas de refroidissement du SRU. Ainsi, à la température ambiante le joint vitrocéramique est soumis à une contrainte longitudinale en compression (cf. Fig. 8a). Le niveau de contrainte atteint est maximal dans les bras minces enserrant la cellule ($\sigma_{xx} \approx -115$ MPa), ceux-ci assurant le contact et l'étanchéité entre la cellule et les interconnecteurs.

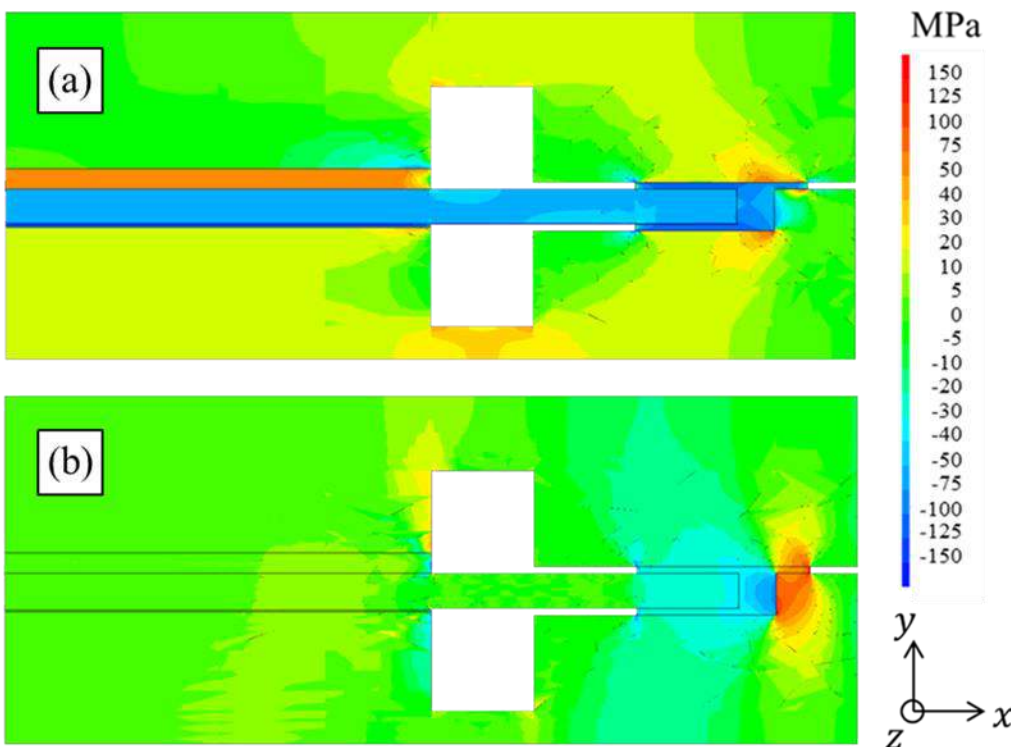


Figure V-8 : Champs de contraintes (a) σ_{xx} et (b) σ_{yy} dans le SRU à la fin du premier demi-cycle thermique à la température ambiante. Seule une partie du SRU est représentée par souci de lisibilité : $38 \leq x \leq 63$ mm (l'axe de symétrie du SRU est en $x = 0$).

L'état de contrainte dans la pâte de verre est rendu complexe par la géométrie du joint. Ainsi, le centre et les bras intérieurs du joint enserrant la cellule sont tous deux en compression suivant l'épaisseur ($\sigma_{xx} < 0$). A l'inverse, le bras extérieur du joint d'étanchéité est en traction ($\sigma_{yy} \approx 50$ MPa, cf. Fig. 9a). Les distributions des densités de probabilité des contraintes longitudinales σ_{xx} , normale σ_{yy} et de cisaillement maximal τ_{max} sont affichées en Fig. 10 (i.e. $dP/d\sigma = f(\sigma)$ où P est la probabilité d'avoir un niveau de contrainte inférieur ou égale à σ dans le joint). Ces représentations (Fig. 9 et 10) révèlent que les plus forts niveaux de contraintes sont localisés dans les bras intérieurs (pour la compression longitudinale) et dans le bras extérieur (pour la traction normale et le cisaillement maximal).

La variation du coefficient de dilatation thermique du cermet en cyclage thermique entraîne une légère variation de l'état de contrainte dans la pâte de verre (cf. Fig. 10). En effet, il convient de rappeler qu'au-delà des couches de contact (i.e. pour $|x| > 50$ mm) la déformation des interconnecteurs n'est transmise à la cellule que par l'intermédiaire du joint vitrocéramique. Par conséquent, la différence entre les CET du cermet support et des plaques d'interconnexion impacte l'état de contrainte dans la pâte de verre. Ainsi, les simulations montrent que la diminution de l'écart entre les CET des deux matériaux induit une légère réduction de la compression longitudinale dans le joint d'étanchéité, ainsi qu'une réduction de la contrainte σ_{yy} en traction dans le bras extérieur (cf. Fig. 10).

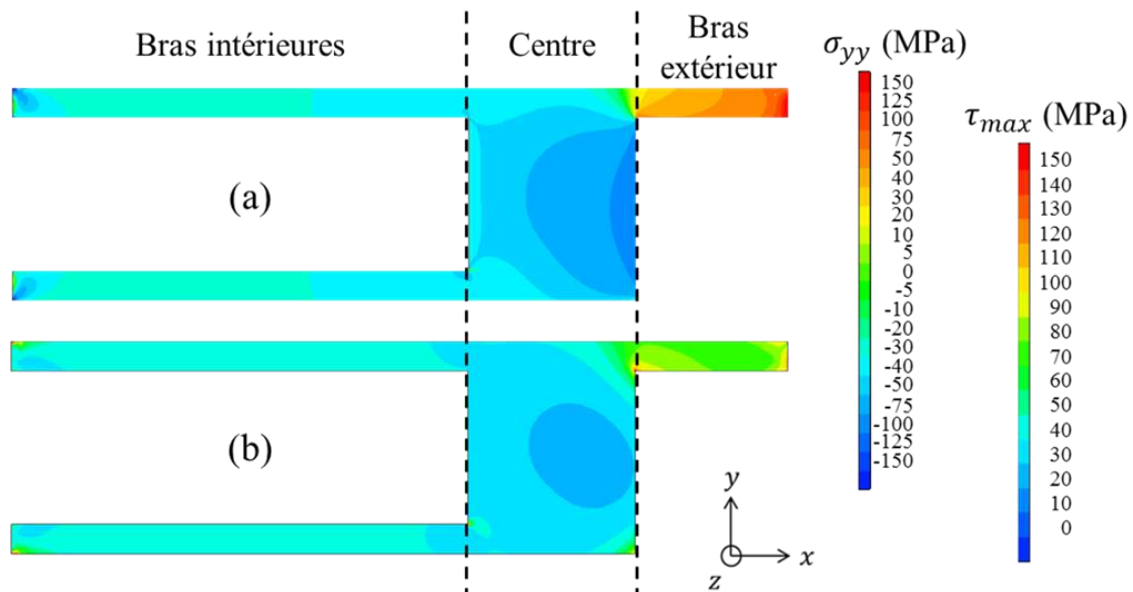


Figure V-9 : Champs de contraintes (a) σ_{yy} et (b) τ_{max} dans la pâte de verre à la fin du premier demi-cycle thermique à température ambiante. Le joint vitrocéramique est découpé en trois zones pour l'analyse des résultats : les bras intérieurs enserrant l'extrémité de la cellule, le centre et le bras extérieur.

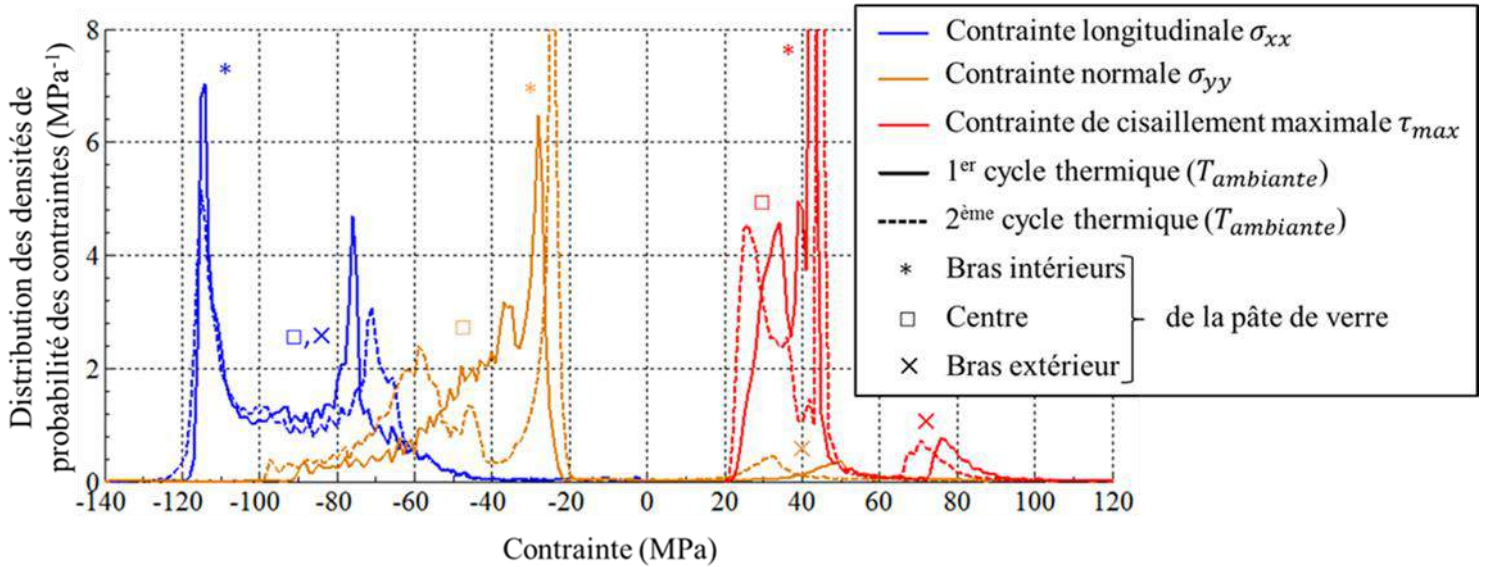


Fig. V-10 : Distribution des densités de probabilité des contraintes longitudinale σ_{xx} , normale σ_{yy} et de cisaillement maximale τ_{max} calculées dans le volume du joint vitrocéramique à la température ambiante avec le coefficient de dilatation thermique du cermet initial (1^{er} cycle thermique) et modifié (2^{ème} cycle thermique). Les symboles *, □ et × indiquent les zones correspondantes dans la pâte de verre (cf. Fig. 9).

Endommagement du joint vitrocéramique à la température ambiante : les mécanismes de dégradations du joint vitrocéramique sont complexes et dépendent de la géométrie locale du joint, ou encore d'une réactivité avec l'interconnecteur elle-même soumise aux conditions de fonctionnement de l'électrolyseur (température, champ électrique et pression de vapeur d'eau locale). Par conséquent une analyse fine des mécanismes d'endommagement du joint nécessiterait une étude spécifique qui va au-delà du travail présenté ici.

Néanmoins, des résultats expérimentaux et des simulations numériques [22, 23] ont révélé un mécanisme d'endommagement qui pourrait être lié à un amorçage de la rupture par une décohésion entre le joint en verre et l'interconnecteur. Par ailleurs, les contraintes de résistance à l'interface joint-interconnecteur, en traction et en cisaillement, mesurées à la température ambiante pour des verres vitrocéramiques utilisés dans les applications SOEC ou SOFC, sont comprises dans cet intervalle : $16 < \sigma_{r \text{ Joint-Inteconnecteur}}^{Traction} < 34$ MPa et $4.5 < \sigma_{r \text{ Joint-Inteconnecteur}}^{Cisaillement} < 47.1$ MPa [2-4]. Les contraintes de cisaillement σ_{xy} et suivant l'épaisseur σ_{yy} le long de l'interface entre le joint vitrocéramique et les interconnecteurs métalliques sont affichés en Fig. 11. Une rupture probable est attendue en plusieurs zones de l'interface. En effet, les niveaux de contraintes en traction suivant l'épaisseur (cf. Fig. 11a) comme en cisaillement (cf. Fig. 11b) dépassent ou avoisinent les valeurs de contrainte de résistance en traction données précédemment. Enfin, les niveaux de contraintes calculés le long de l'interface entre la pâte de verre et la cellule sont proches de zéro. Par conséquent, le risque de rupture sur cette interface est négligeable. Ces premiers résultats, cohérents avec les travaux de Müller et al. [23], restent bien entendu à être confirmés par des études plus poussées qui tiendront compte par exemple des évolutions d'adhésion chimique du joint sur l'interconnecteur en fonction des conditions de fonctionnement de l'électrolyseur.

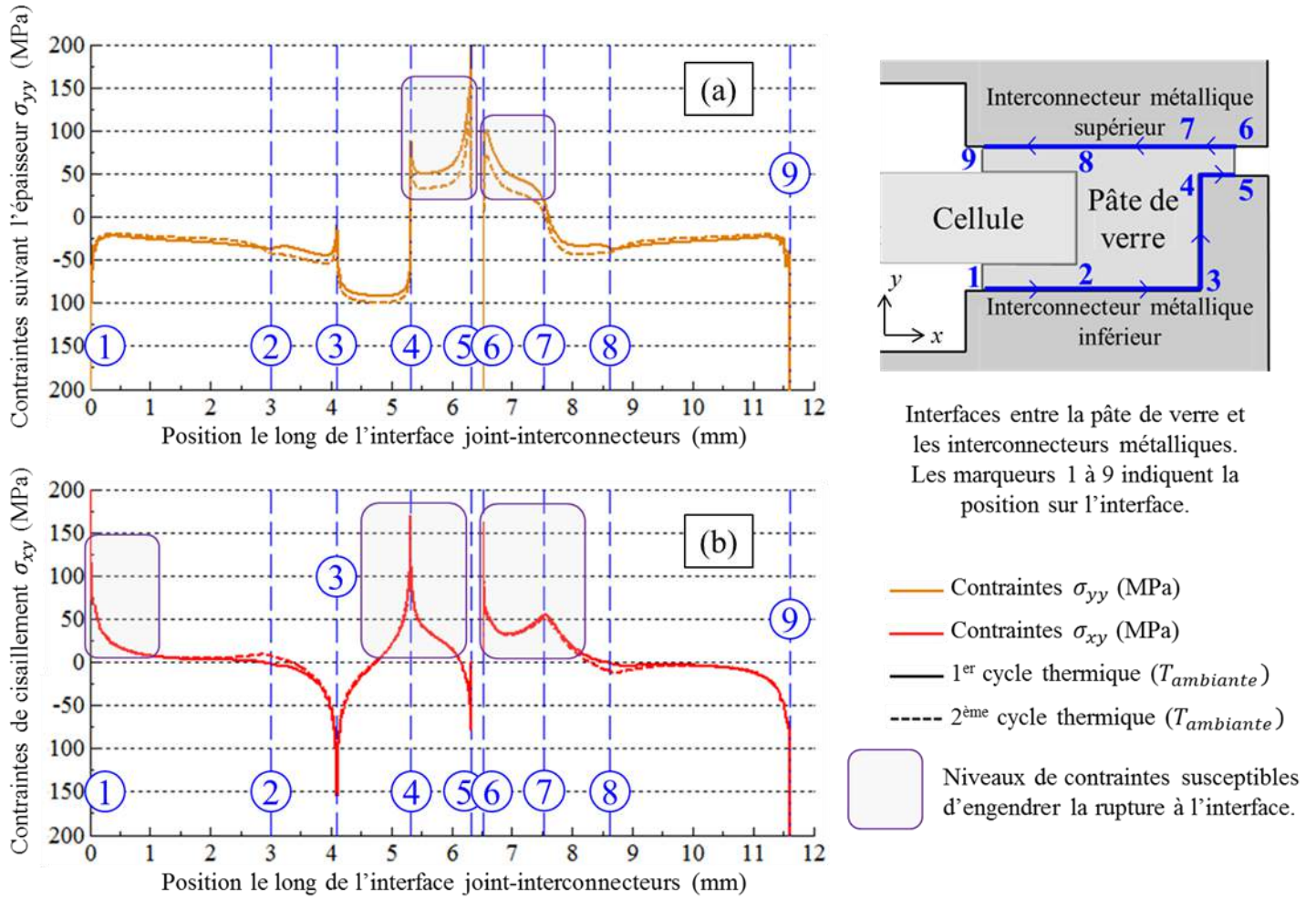


Figure V-11 : Contraintes suivant l'épaisseur σ_{yy} et de cisaillement σ_{xy} calculées le long de l'interface entre la pâte de verre et les interconnecteurs métalliques à la température ambiante, avec le coefficient de dilatation thermique du cermet initial (1^{er} cycle thermique, traits pleins) et modifié (2^{ème} cycle thermique, traits pointillés). Les traits verticaux pointillés en bleus indiquent la position des marqueurs le long de l'interface.

3.2. Etude sous courant : impact des gradients de température

L'impact du gradient thermique en fonctionnement sous courant sur l'état de contrainte de la cellule est calculé en appliquant le champ de température déterminé par le modèle thermoélectrochimique (cf. fig. IV-10). Le fluage du cermet n'est pas considéré dans cette étape, de sorte que le champ de contrainte calculé est celui obtenu au démarrage de l'électrolyseur, là où l'effet des gradients est susceptible d'être le plus fort (cf. § II-3.3.4). Les contraintes longitudinales σ_{xx} et hors plan σ_{zz} calculées le long de la cellule dans la couche fonctionnelle cathodique et dans l'électrolyte sont affichées en Fig. 12 pour plusieurs tensions de cellule. Les contraintes longitudinales σ_{xx} au centre des couches de la cellule sont indiquées en Fig. 13.

Le profil des contraintes calculé est quasi-symétrique, avec un léger décalage de l'extremum des contraintes par rapport à l'axe de symétrie du SRU (cf. Fig. 12). En effet, on rappelle que la consommation progressive de la vapeur d'eau le long des canaux de

distribution du côté cathodique entraîne un décalage du profil des températures (cf. § IV-2.3.2) qui impacte celui des contraintes. Par ailleurs, les valeurs absolues du gradient de température augmentent avec la tension de cellule (cf. Fig. IV-10b), se traduisant par des gradients des contraintes plus importants (cf. Fig. 12). Comme attendu, on note que l'état de contrainte n'est plus équilibré.

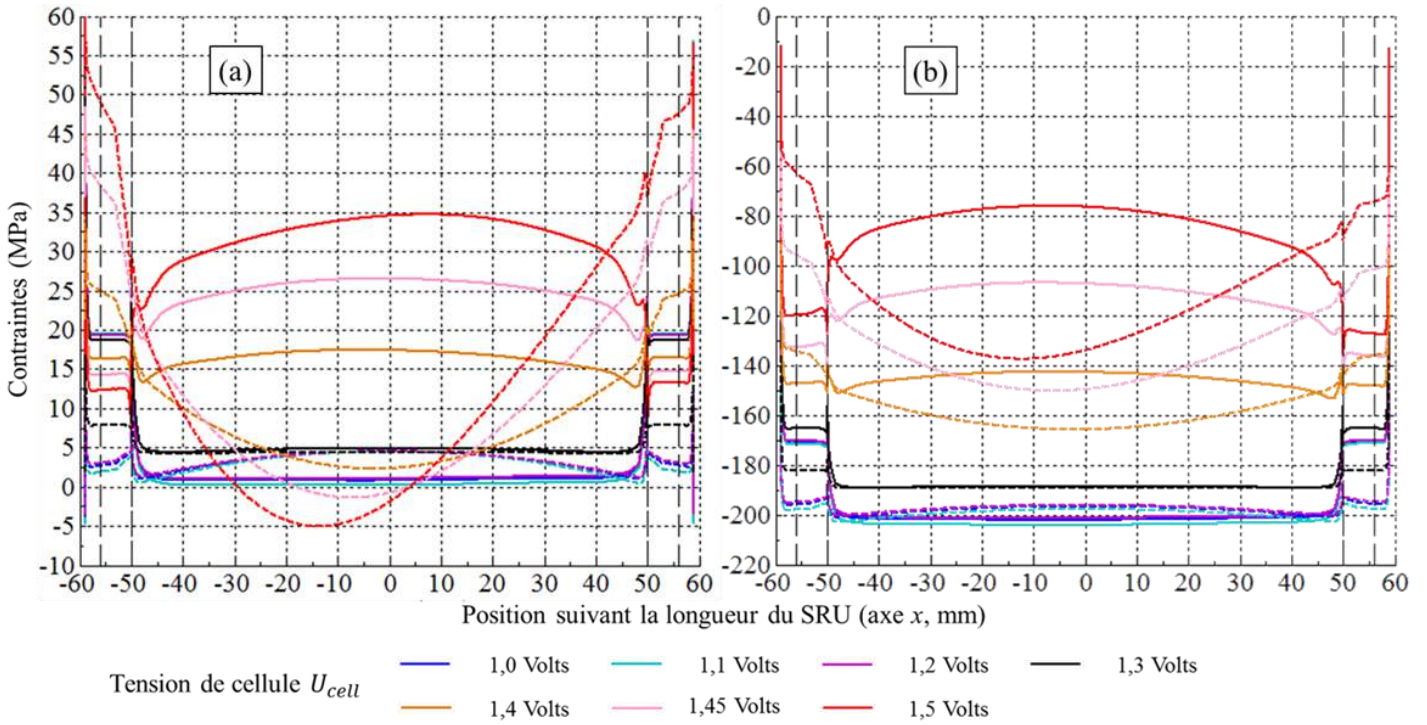


Figure V-12 : Contraintes longitudinales σ_{xx} (traits plein) et hors plan σ_{zz} (traits pointillés) en fonction de la position suivant la longueur de la cellule, au milieu (a) de la couche fonctionnelle cathodique et (b) de l'électrolyte, en fonctionnement sous courant. Plusieurs tensions de cellule U_{cell} sont considérées, de 1 à 1.5 Volts. Le débit cathodique et anodique est de $31 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Les autres conditions du calcul thermique sont indiquées au tableau IV-1. La tension au thermoneutre est égale à 1.28 Volts. Les traits pointillés verticaux en noirs délimitent les couches de contact (i.e. $|x| < 50 \text{ mm}$) et la pâte de verre (i.e. $|x| > 56 \text{ mm}$).

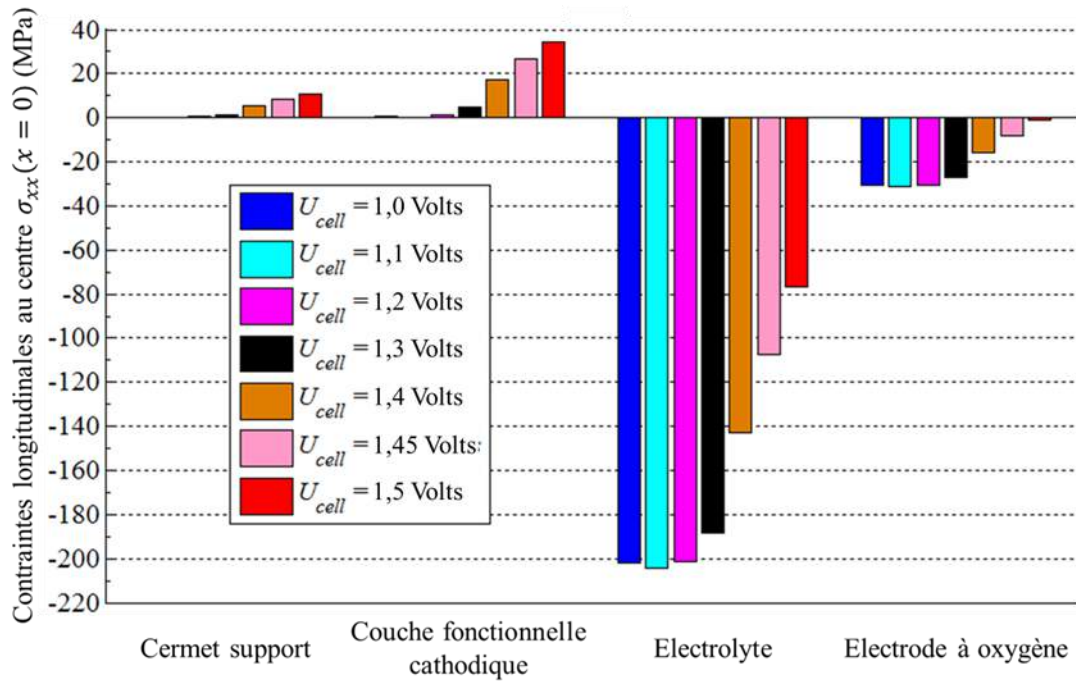


Figure V-13 : Contraintes longitudinales σ_{xx} au centre (i.e. pour $x = 0$) des couches de la cellule en fonctionnement sous courant pour différentes tensions de cellule U_{cell} . Les conditions de calcul sont identiques à celles de la Fig. 12.

En mode de fonctionnement exothermique (i.e. pour $U_{cell} > 1.28$ Volts), une composante en traction longitudinale est rajoutée aux couches de la cellule, tandis qu'en mode de fonctionnement endothermique (i.e. pour $U_{cell} < 1.28$ Volts), une composante en compression longitudinale est additionnée (cf. Fig. 13). En effet, l'interconnecteur métallique (dont le coefficient de dilatation est supérieur à celui des couches de la cellule dans le cas de référence) impose sa déformation à la cellule en raison de sa forte épaisseur et rigidité. Enfin, au-delà des couches de contact (i.e. pour $|x| > 50$ mm), l'état de contrainte dans la cellule est piloté par le cermet support en raison de la viscosité de la pâte de verre.

L'état de contrainte est peu modifié dans le domaine de fonctionnement endothermique de l'EVHT par rapport à l'état au thermoneutre ou à courant nul (cf. Fig. 12 et 13 pour $U_{cell} < 1.3$ Volts). Les faibles tensions de cellule n'induisent donc aucun risque supplémentaire d'endommagement pour la cellule. Au contraire, l'état de contrainte dans la cellule est significativement modifié dans le mode de fonctionnement exothermique (cf. Fig. 12 et 13 pour $U_{cell} > 1.3$ Volts). Ce phénomène est dû à l'emballement thermique constaté en mode exothermique (cf. Fig. IV-5). Ainsi pour les fortes tensions de cellule, les contraintes en compression dans l'électrolyte et l'électrode à oxygène sont fortement réduites. Dans l'électrode à hydrogène, le niveau de la contrainte longitudinale en traction est nettement augmenté. Néanmoins, en raison de la faible valeur calculée sur la contrainte hors plan (cf. Fig. 12a), les calculs de probabilité de survie montrent que les gradients thermiques n'induisent pas d'endommagement mécanique dans la CFC ($P_s \approx 0.99$ pour $U_{cell} = 1.5$ Volts, cf. Fig. 14). De même, le niveau de contrainte en compression dans l'électrode à

oxygène ($-30 < \sigma_{xx}, \sigma_{zz} < 0$ MPa) est insuffisant pour provoquer un endommagement du matériau sur l'ensemble des tensions de cellule étudiées.

Réduire le débit cathodique (de 31 à 20 NmL. min⁻¹. cm⁻²) entraîne une variation de température plus faible (cf. Fig. IV-9). En conséquence, la variation de contraintes dans les couches de la cellule est moins marquée. Par ailleurs, à faible débit, l'intensité du gradient thermique est réduite, ce qui mène à une répartition des contraintes plus homogène le long du SRU.

Enfin, imposer un débit anodique supérieur au débit cathodique ($Q_{m,anodique} = 3 \times Q_{m,cathode}$) réduit significativement le niveau de contrainte induit par les gradients thermiques. En effet, la meilleure régulation thermique introduite par cet apport d'air à 800°C contribue à maintenir le SRU dans des conditions isothermes (cf. § IV-2.3.2). Ainsi, pour la tension de cellule maximale testée (i.e. $U_{cell} = 1.5$ Volts), la contrainte longitudinale en traction au centre de la CFC est réduite d'environ 30 %.

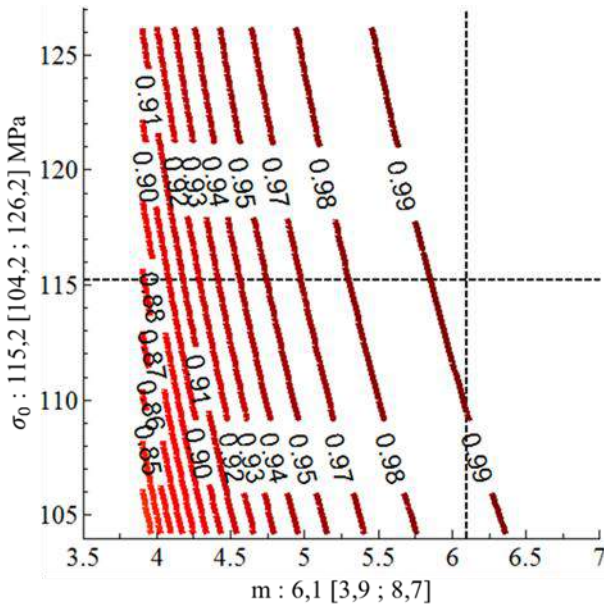


Figure V-14: Cartographie de la probabilité de survie de la couche fonctionnelle cathodique, calculée dans le volume compris entre les couches de contact du SRU (i.e. $|x| < 50$ mm), en fonction des paramètres de Weibull m et σ_0 (les valeurs entre crochets indiquent l'intervalle de confiance à 95 %). La probabilité de survie est calculée en tenant compte de l'état de contrainte non homogène (cf. eq. II-41) et non équilibriaux (i.e. $P_s(\bar{\sigma}, V) = P_s(\sigma_{xx}, V) \times P_s(\sigma_{zz}, V)$, cf. eq. II-42). Les conditions du calcul thermoélectrochimiques sont : $U_{cell} = 1.5$ Volts et $Q_{m,anodique} = Q_{m,cathode} = 31$ NmL. min⁻¹. cm⁻².

L'effet d'un fonctionnement long sous courant a été finalement évalué. Les simulations montrent que la relaxation des contraintes du cermet par fluage est nettement accélérée dans le mode de fonctionnement exothermique de l'EVHT. En effet, l'élévation de température induit une vitesse de fluage plus rapide en raison (i) d'un niveau de contrainte initiale plus élevé (cf. Fig. 12) et (ii) d'une valeur du coefficient pré-exponentielle de la loi de fluage (dépendant de la température selon une loi d'Arrhenius, cf. eq. III-1) supérieure. Ainsi, le temps nécessaire pour relaxer la moitié des contraintes longitudinales n'est plus que d'environ 12 et 3 heures respectivement pour le CS et la CFC avec les conditions de fonctionnements suivantes : $U_{cell} = 1.5$ Volts et $Q_{m,anodique} = Q_{m,cathode} = 31$ NmL. min⁻¹. cm⁻² (soit une division d'un facteur 30 environ, par rapport à un fonctionnement au thermoneutre). Pour ces mêmes conditions de

calcul, le niveau de contrainte absolue dans l'électrode à hydrogène est inférieur à 1 MPa au bout de 92 heures pour σ_{xx} et σ_{zz} .

3.3. Etudes de sensibilité sur le coefficient de dilatation thermique de l'interconnecteur métallique

Une variabilité existe dans la littérature sur le coefficient de dilatation thermique (CET) des matériaux d'interconnecteurs, en particulier pour le Crofer 22 APU considéré dans cette étude (cf. annexe 7, tableau A7-3). Plusieurs étapes du cycle de vie de l'EVHT intégrées dans la modélisation du SRU ne sont pas impactées par ce paramètre. C'est le cas de la montée en température initiale (car réalisée sans liens continus entre la cellule et les plaques d'interconnexions), de la réduction ou encore du fluage du cermet. Cependant, dès lors qu'une variation de la température intervient, la déformation thermique des interconnecteurs pilote la déformation totale du SRU, et par suite, une variabilité sur le CET du matériau des interconnecteurs est susceptible de modifier fortement le l'état de contrainte de la cellule.

Endommagement de la cellule la température ambiante : l'état de contrainte du SRU a été calculé à la température ambiante pour plusieurs CET des interconnecteurs (cf. Fig. 15), dont les valeurs extrêmes ($11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ et $14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$) proviennent de la littérature [13, 14]. La diminution du CET des interconnecteurs entraîne un déplacement des niveaux de contraintes en traction dans la cellule. En particulier, pour la valeur la plus faible testée ($11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$) l'électrode à hydrogène est dans un état de contrainte équilibaxiale en traction (cf. Fig. 15). Celui-ci induit un risque d'endommagement dans la CFC important : $P_s \approx 0.65$, cf. Fig. 16. Par ailleurs, en considérant l'ensemble des valeurs des coefficients de Weibull dans leur domaine de confiance, des probabilités de survie très faibles sont calculées (cf. Fig. 17a), ce qui dénote un risque d'endommagement à température ambiante très élevée pour le matériau.

L'évolution linéaire de l'état de contrainte des matériaux de la cellule avec le CET des interconnecteurs permet de délimiter un domaine de survie où ni la rupture en compression, ni la rupture en traction n'est possible : $12.1 < \alpha_{interconnecteur} < 13.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ (cf. Fig. 16). Dans cet intervalle, on remarquera que les valeurs du CET de l'interconnecteur sont très proches de celui du cermet.

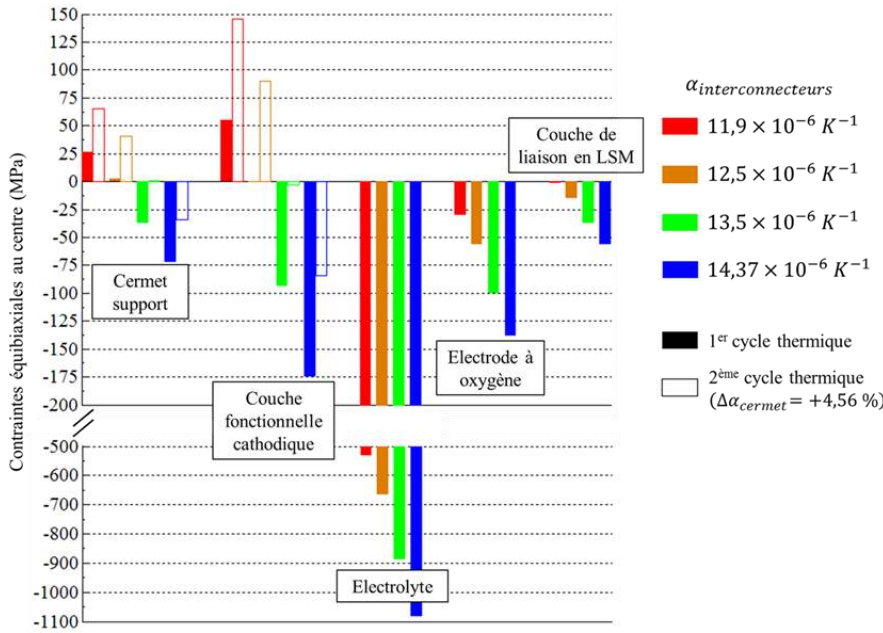


Fig. V-15 : Contraintes équibiaxiales calculées sur l'axe de symétrie du SRU pour les matériaux de la cellule et la couche de liaison en LSM, à température ambiante à la fin du premier cycle thermique (barre pleine) et après variation du CET du cermet en cyclage thermique (barre creuse). Plusieurs CET des interconnecteurs sont considérés.

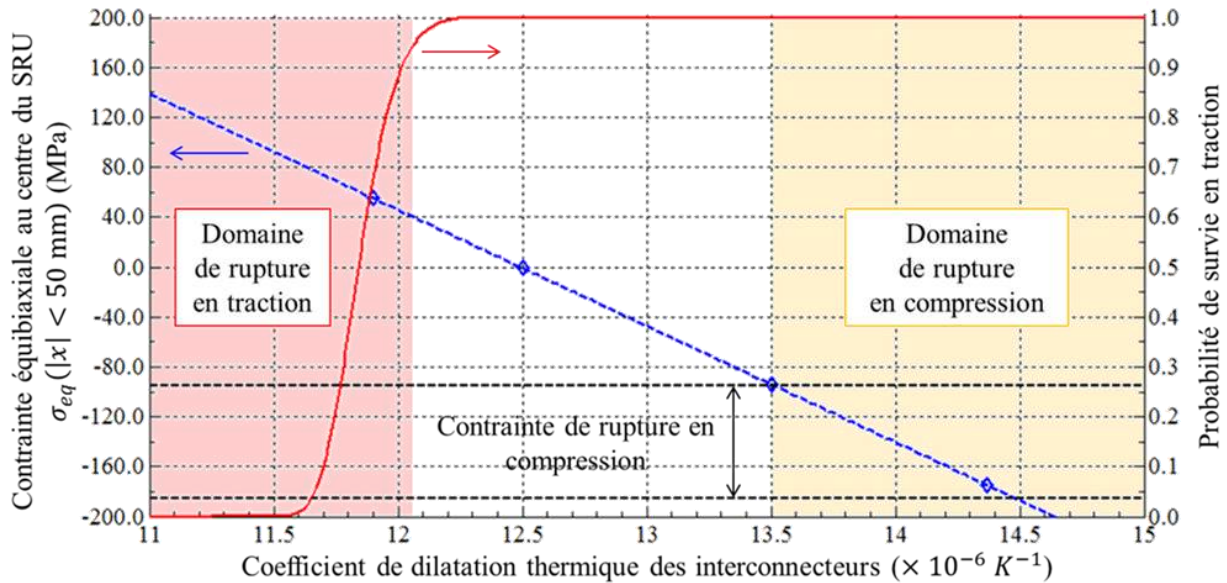


Figure V-16 : Contrainte équibiaxiale (point de calcul \diamond et régression linéaire en traits pointillés bleus) et probabilité de survie en traction (trait rouge) de la couche fonctionnelle cathodique calculées à la température ambiante à la fin du premier demi-cycle thermique, en fonction du coefficient de dilatation thermique des plaques d'interconnexions. Le domaine de la contrainte de rupture en compression du matériau est également indiqué en traits pointillés noirs.

Dans le cas où le coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs est inférieur à celui du cermet, l'évolution du CET de ce dernier en cyclage thermique accroît l'écart entre les coefficients des deux matériaux. En conséquence un niveau en contrainte en traction très fort est calculé dans l'électrode à hydrogène après une cinquantaine de cycles thermiques, pour $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ (cf. Fig. 15). Par ailleurs, on rappelle que la variation du CET en cyclage thermique est concentrée dans les dix premiers cycles. La probabilité de survie de la CFC calculée à la température ambiante pour cette valeur du CET

des interconnecteurs, initialement peu élevée, diminue donc très rapidement avec le nombre de cycles thermiques (cf. Fig. 17b). Cinq cycles thermiques seulement suffisent à obtenir une probabilité de survie nulle de la couche. Le cumul de quelques cycles thermiques pourrait ainsi endommager le matériau si celui-ci survit au tout premier cycle thermique.

Notons que pour un CET des interconnecteurs similaire à celui du cermet support ($\alpha_{interconnecteur} = 12.5 \times 10^{-6} K^{-1}$), la variation du CET du cermet en cyclage thermique induit également un haut niveau de contraintes dommageable en traction pour la CFC, malgré un niveau de contrainte initiale quasi-nul (cf. Fig. 15). Quelques cycles thermiques suffisent ainsi à réduire significativement la probabilité de survie de la CFC (cf. Fig. 17b).

Par conséquent, quel que soit l'état métallurgique de l'interconnecteur et donc de la valeur de son CET, il apparaît que l'endommagement de la couche fonctionnelle cathodique soit très probable lors d'un cumul de cycles thermiques. Ce résultat est là encore cohérent avec les premiers résultats expérimentaux décrit en Fig. 1. Il est donc primordial, dans l'objectif d'assurer la robustesse de la cellule, de réaliser entre chaque cycle thermique un long temps de fonctionnement pour relaxer les contraintes accumulées dans le cermet dues à la variation de son CET. Cependant, même dans ce cas, l'accroissement de l'écart entre les CET du cermet et des interconnecteurs induit, irréversiblement à chaque cycle, un niveau de contrainte en traction plus élevé dans la couche mince. Un plus grand nombre de cycles thermiques est néanmoins réalisable avant que la CFC ne rompe (cf. Fig. 17b).

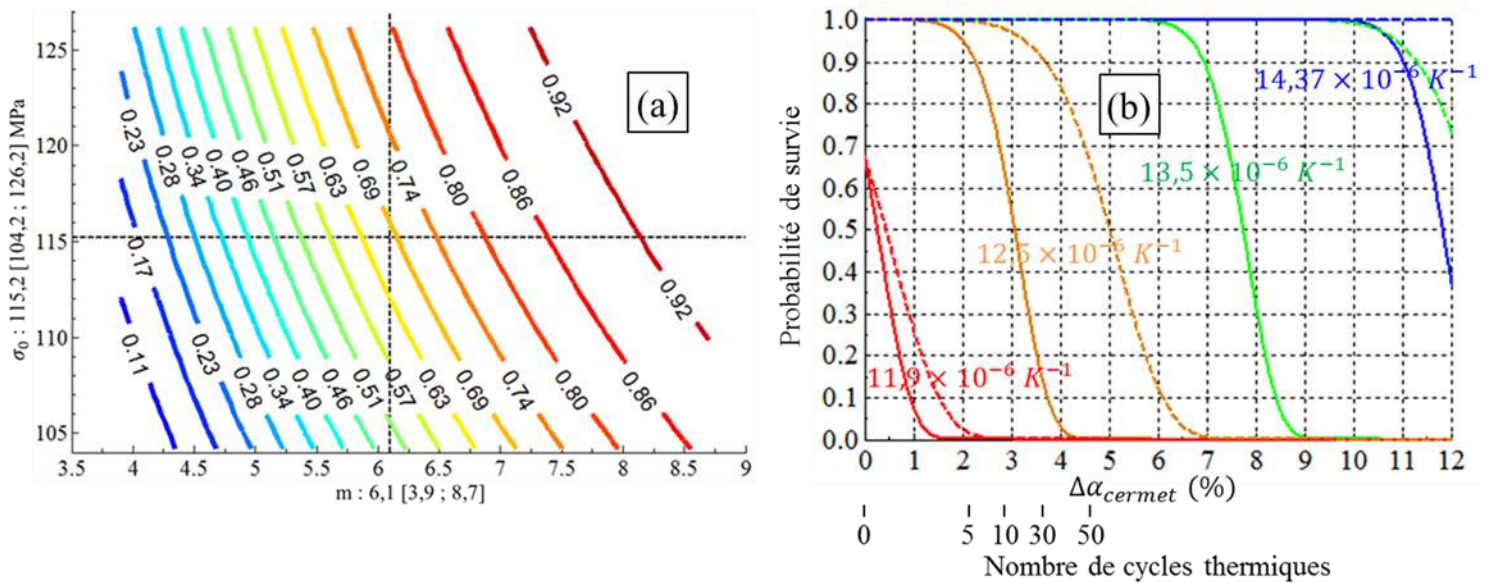


Figure V-17 : (a) Cartographie de la probabilité de survie de la couche fonctionnelle cathodique pour $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ à la température ambiante, en fonction des paramètres de Weibull m et σ_0 (les valeurs entre crochets indiquent l'intervalle de confiance à 95 %). (b) Probabilité de survie de la CFC calculée à la température ambiante en fonction de la variation du coefficient de dilatation thermique du cermet, induite par des cycles thermiques cumulés (traits pleins) ou entrecoupés par des temps longs de fluage (traits en pointillés). Plusieurs valeurs du CET des interconnecteurs sont considérées. Celles-ci sont affichées directement sur le graphique. Toutes les probabilités de survie sont calculées pour le volume compris entre les couches de contact du SRU (i.e. pour $|x| \leq 50$ mm).

La même analyse est appliquée à l'électrode à oxygène. Son domaine de survie, dans lequel ni la rupture en compression ni la rupture en traction n'est possible, est : $10.9 < \alpha_{interconnecteur} < 11.85 \times 10^{-6} K^{-1}$ (cf. Fig. 18). Ces résultats indiquent qu'il est difficile de concilier la survie des deux électrodes pour un coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs donné (cf. Fig. 16 et 18), avec les valeurs de contraintes à la rupture à notre disposition.

Notons que la contrainte de rupture en compression de l'électrolyte dense (2068 MPa, [19, 20]) est atteinte pour un coefficient de dilatation thermique égal à $18.8 \times 10^{-6} K^{-1}$, soit une valeur au-delà de celles référencées pour les différents matériaux d'interconnecteurs métalliques (cf. annexes 7). Par conséquent, pour le SRU étudié, la rupture de l'électrolyte en compression n'est pas un scénario plausible.

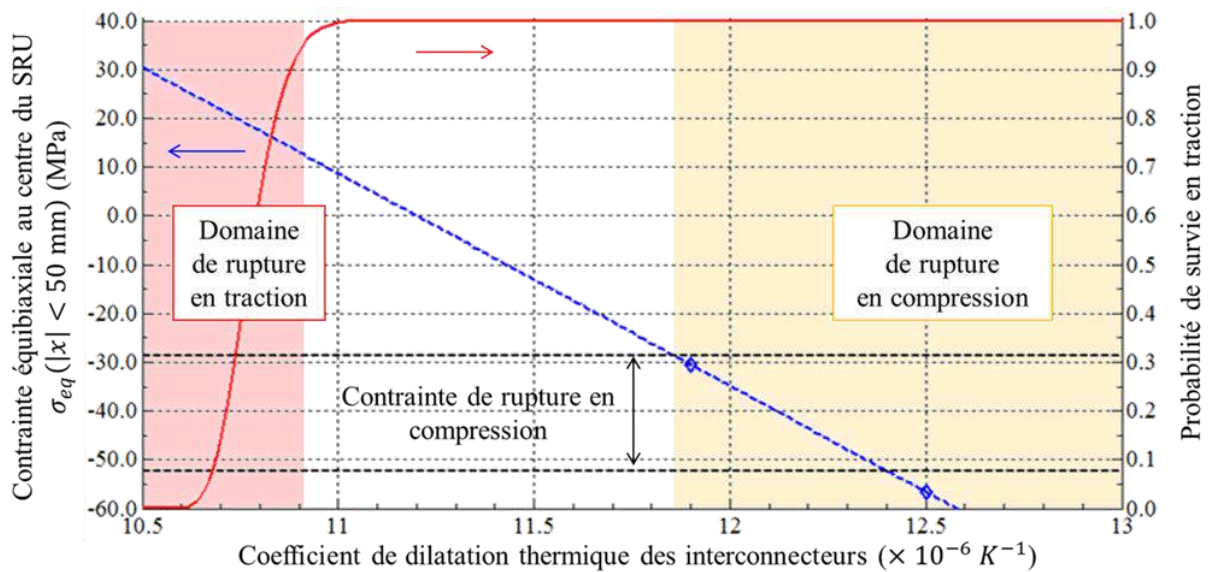


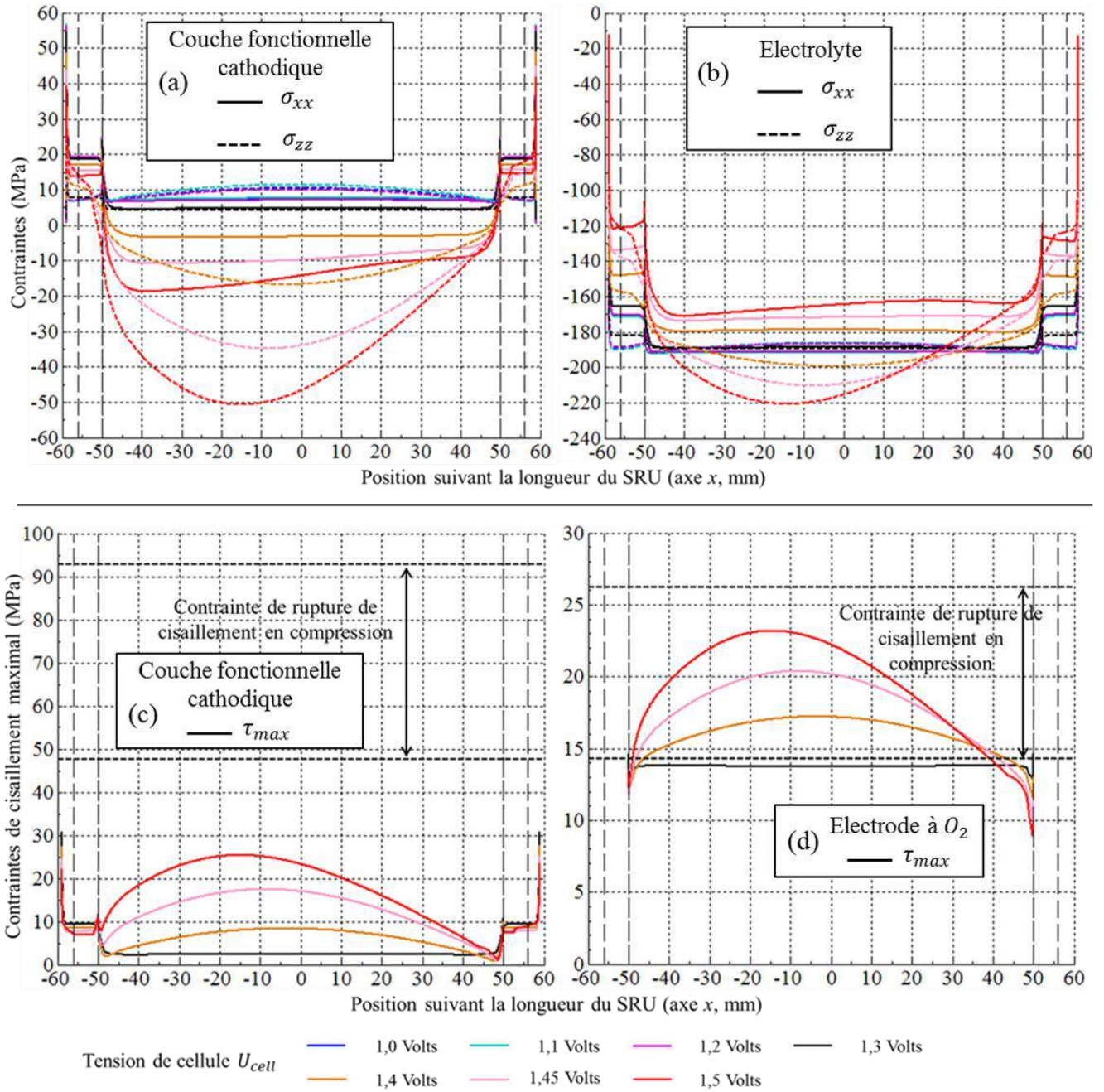
Figure V-18 : Contrainte équilibriale (point de calcul \diamond et régression linéaire en traits pointillés bleus) et probabilité de survie en traction (trait rouge) de l'électrode à oxygène calculées à la température ambiante à la fin du premier demi-cycle thermique, en fonction du coefficient de dilatation thermique des plaques d'interconnexions. Le domaine de la contrainte de rupture en compression du matériau est également indiqué en traits pointillés noirs.

Endommagement de la cellule en fonctionnement sous courant : pour une tension différente de celle du thermoneutre, le gradient thermique, induit par la réaction électrochimique, affecte l'état de contrainte de la cellule.

Les contraintes longitudinales σ_{xx} et hors plan σ_{zz} sont tracées le long de la CFC en Fig. 19a et le long de l'électrolyte en Fig. 19b pour la valeur du CET de l'interconnecteur étudiée la plus faible ($\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$). Dans le domaine de fonctionnement exothermique, la CFC est mise en compression (cf. Fig. 19a). Notons que l'équilibre mécanique calculé génère une contrainte hors plan systématiquement plus en compression que son homologue longitudinale, au centre des couches de la cellule, quel que soit le CET des interconnecteurs choisi (cf. Fig. 12 et 19). L'endommagement de la couche fonctionnelle cathodique et de l'électrode à oxygène est évaluée en comparant la contrainte de cisaillement maximale, le long de ces deux matériaux, avec la contrainte de rupture en cisaillement en compression (cf. Fig. 19c et d). Notons que la contrainte de rupture en cisaillement en compression a été déduite de la contrainte de rupture en compression. L'endommagement de la CFC semble peu probable. En revanche, dès qu'une polarisation supérieur au thermoneutre est considérée, l'électrode à oxygène est susceptible de s'endommager (cf. Fig. 19d).

Dans le cas où le coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs est élevé ($14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$), ni la CFC, ni l'électrode à oxygène ne subissent d'endommagement dans nos conditions de calcul (cf. § 3.2). Par conséquent, un état métallurgique du Crofer menant à une valeur du CET basse limite la tenue mécanique de l'électrolyseur en fonctionnement sous courant, dans le domaine exothermique.

Endommagement du joint vitrocéramique à la température ambiante : l'état de contrainte dans le joint vitrocéramique à la température ambiante est fortement impacté par le CET des interconnecteurs. Comme discuté précédemment (cf. § 3.1.3), l'endommagement de la pâte de verre interviendrait préférentiellement sur l'interface entre le joint et les interconnecteurs, pour un chargement en traction ou en cisaillement. Les contraintes le long de l'interface entre le joint vitrocéramique et les interconnecteurs métalliques sont donc tracés en Fig. 20 en fonction du coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs. Ces courbes montrent clairement un impact fort du CET de l'interconnecteur. Plus celui-ci est bas, plus la contrainte perpendiculaire à l'interface est basse et moins le risque de décohésion est plausible. Il semblerait donc qu'un état métallurgique du Crofer menant à un faible CET soit bénéfique à la tenue du joint. Notons cependant que pour la valeur la plus faible du CET des interconnecteurs étudiés (i.e. $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$), un faible état de contrainte longitudinal en traction, potentiellement dommageable, est calculé à l'interface entre les bras enserrant la cellule et les interconnecteurs. Cependant, là-encore, ces premiers résultats devront être confirmés par des études plus poussées sur le joint vitrocéramique.



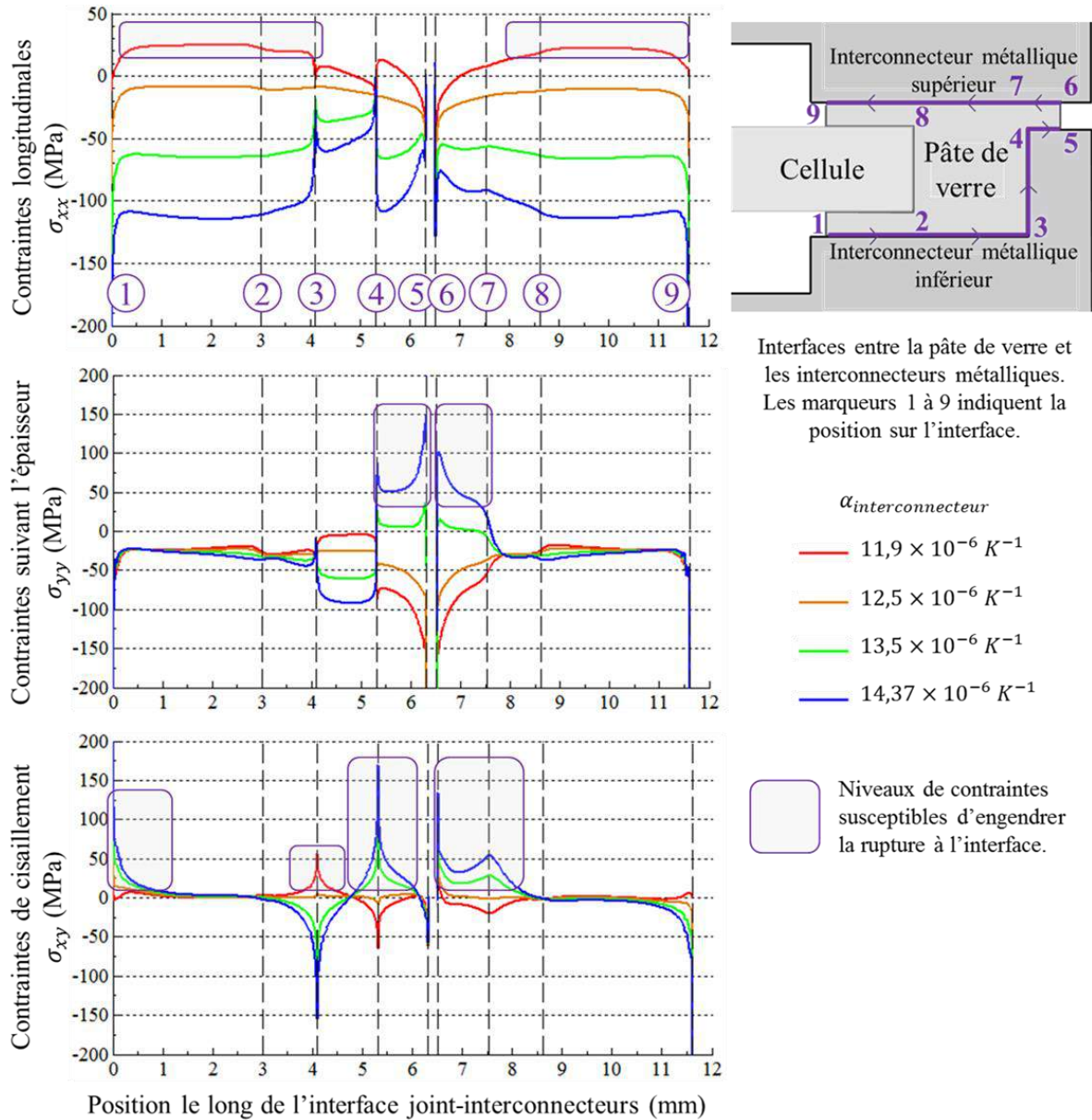


Figure V-20 : Contraintes longitudinales σ_{xx} , normales σ_{yy} et de cisaillement maximale τ_{max} calculées le long de l'interface entre la pâte de verre et les interconnecteurs métalliques à la fin du premier demi-cycle thermique à température ambiante, pour plusieurs valeurs du coefficient de dilation thermique des plaques d'interconnexions. Les traits verticaux pointillés en noirs indiquent la position des marqueurs le long de l'interface.

3.4. Etudes de sensibilité sur les dimensions géométriques du SRU

3.4.1. Epaisseur de l'interconnecteur métallique

L'épaisseur des interconnecteurs est un paramètre de conception dont on cherche à minimiser la valeur pour des questions de compacité et de coût. Dans le cas de référence, les plaques d'interconnexions régissent la réponse élastique du SRU en raison de leur forte épaisseur et rigidité.

Pour évaluer l'effet de la géométrie des interconnecteurs, les contraintes dans la CFC ont été calculées à la température ambiante à la fin du premier arrêt (demi-cycle thermique) et tracées en Fig. 21a en fonction de l'épaisseur cumulée des deux interconnecteurs et de leur coefficient de dilatation thermique. A partir d'une épaisseur cumulée des interconnecteurs supérieure à environ 4 mm, la réponse élastique de la CFC (et du SRU) est stable. Pour une faible épaisseur des interconnecteurs, la déformation totale est pilotée par le cermet support et la grille de nickel. Par conséquent, dans l'éventualité d'une étude dédiée à un SRU dont les interconnecteurs présentent une faible dimension, il est impératif de déterminer plus précisément la rigidité de la grille de nickel¹.

La cartographie de la probabilité de survie de la CFC et de l'électrode à oxygène est tracée en Fig. 21b et c en fonction de l'épaisseur cumulée des deux interconnecteurs et de leur coefficient de dilatation thermique. Le domaine de survie des deux matériaux, où ni la rupture en traction ni la rupture en compression n'est possible, est également indiqué. Sur les faibles épaisseurs d'interconnecteurs, le domaine de survie se décale vers les faibles valeurs de CET des interconnecteurs (cf. Fig. 21b et c) afin de contrebalancer la déformation thermique de la grille de nickel, dont le coefficient de dilatation thermique est très élevé ($16.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ [24]).

¹ Une simple loi des mélanges a été utilisée dans ce travail (cf. § II-3.2.3).

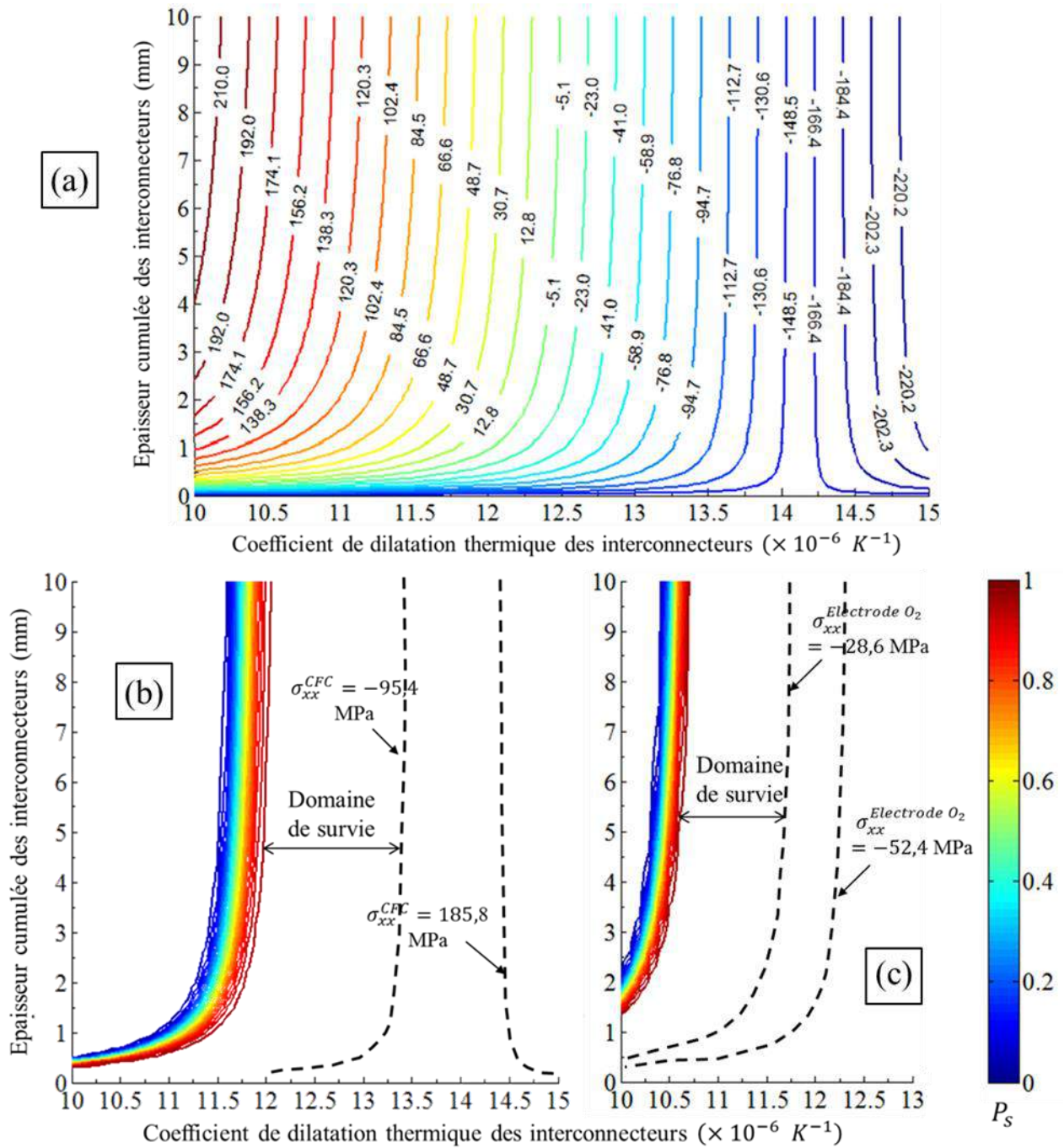


Figure V-21 : Cartographie (a) des contraintes équiaxiales calculées au centre de la couche fonctionnelle cathodique et (b) de la probabilité de survie de la CFC et (c) de l'électrode à oxygène en fonction de l'épaisseur cumulée et du coefficient de dilatation thermique des plaques d'interconnexions. (b,c) Le domaine dans lequel la contrainte de rupture en compression est atteinte est également indiqué : les iso-contraintes correspondant aux bornes de la contrainte de compression en rupture sont tracées en pointillés pour la CFC (-95.4 et -185.7 MPa) et pour l'électrode O_2 (-28.6 et -52.4 MPa) afin de délimiter le domaine de survie en traction et en compression des deux matériaux.

3.4.2. Longueur de la cellule

La distribution des défauts dans le volume des matériaux céramiques, tel que la zircone yttrée des électrodes, implique une dépendance de la résistance par rapport au volume en traction. En effet, un échantillon plus volumineux a plus de chance de présenter un défaut plus large comparé à un échantillon de plus petites dimensions (cf. § II-3.5), soit :

$$P_s(\sigma, V_1) < P_s(\sigma, V_2) \quad \text{avec } V_1 > V_2 \quad (V - 5)$$

La probabilité de survie P_s de la CFC est tracée en fonction de la longueur de cellule L comprise entre les couches de contact, à la température ambiante à la fin du premier demi-cycle thermique, avec $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ (cf. Fig. 22). La surface de la cellule influence fortement l'endommagement de la CFC. Ainsi doubler la longueur de référence de la cellule (i.e. multiplier par 4 la surface) fait chuter la probabilité de survie de la CFC de 0.67 à 0.20 (cf. Fig. 22). Inversement, une probabilité très élevée peut être obtenue en réduisant la taille de la cellule.

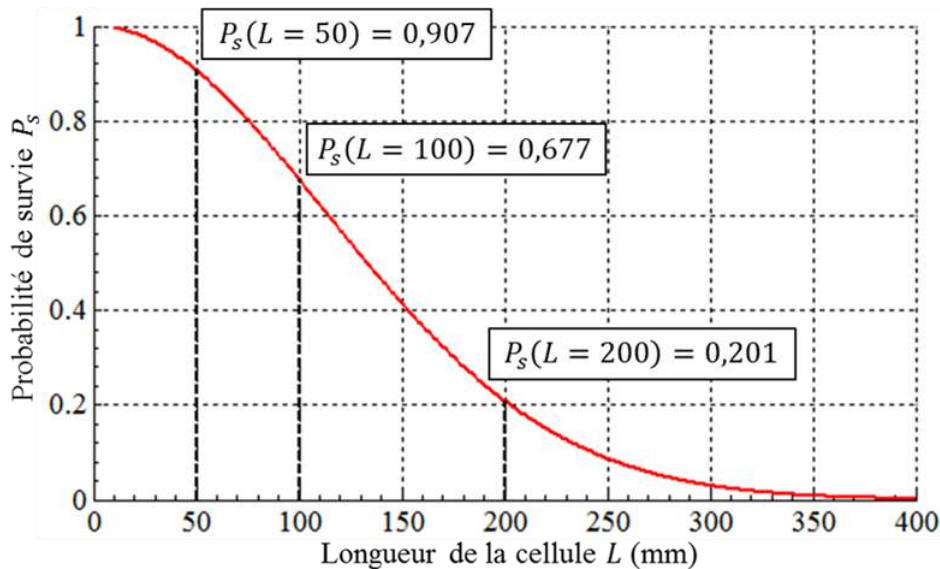


Fig. V-22: Probabilité de survie de la couche fonctionnelle cathodique calculée à la température ambiante à la fin du premier demi-cycle thermique pour $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ en fonction de la longueur de la cellule. Le volume de la cellule est égale à épaisseur $\times L \times L$.

3.5. Etudes de sensibilité sur les interactions mécaniques entre la cellule et le reste du SRU

3.5.1. Rigidité et liaison de la couche de liaison en LSM

La couche de liaison en LSM joue un rôle fondamental dans la réponse mécanique de la cellule. En effet, contrairement à la grille de nickel et à la pâte de verre, celle-ci conserve sa rigidité sur tout le domaine de température étudié (cf. § II-3.2.3). Néanmoins, sa rigidité n'est pas précisément connue, en raison de son frittage partiel et de son assemblage sous la forme

de plots séparés dans le SRU (cf. Fig. I-11). Pour une rigidité de la couche supérieure ou égale à 1 GPa (soit une valeur très faible), la déformation de la cellule est toujours pilotée par les plaques d'interconnexions. La connaissance précise de la rigidité de ce matériau n'est donc pas critique pour évaluer l'état de contrainte dans la cellule.

Le cas d'une interface non liée entre la cellule et l'interconnecteur inférieur a également été traité dans le modèle thermomécanique (cf. § II-3.3.3). Dans cette configuration, le déplacement de la cellule est donc découplé du reste du SRU pour les niveaux de température supérieurs à la température de transition de la pâte de verre $T_{g\text{ PAT}}$ (i.e. au-delà de 614 °C). Le comportement de la cellule sur ce domaine de température s'apparente à celui d'une cellule simplement maintenue plane. La contrainte équibiaxiale au centre des couches de la cellule est affichée en Fig. 23 en distinguant le cas d'une couche de liaison en LSM rigide ou non (i.e. autorisant un glissement le long de l'interface). Le fluage du cermet relaxe une partie des contraintes dans l'électrolyte et l'électrode à oxygène lorsque l'interface est non liée. A la température ambiante, le niveau de contraintes dans toutes les couches de la cellule est réduit (environ de – 20% à -30 % dans l'électrode à hydrogène selon le coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs, cf. Fig. 23).

Cette réduction du niveau des contraintes a un impact bénéfique sur la probabilité de survie P_s de la couche fonctionnelle cathodique à la température ambiante : P_s^{CFC} augmente de 0.65 à 0.90 pour $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$. Enfin, dans le cas où la cellule est en compression (i.e. pour $\alpha_{interconnecteur} = 14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$, cf. Fig. 23), le risque de rupture en compression de la CFC à la température ambiante est également significativement réduit lorsque l'interface est non liée. En effet, la contrainte de compression calculée diminue de -174.9 à -119.9 MPa, ce qui l'éloigne du domaine de rupture en compression (estimé compris entre -95.4 et -185.8 MPa, cf. § 3.1.1). Enfin, le risque de rupture en compression pour l'électrode à oxygène reste d'actualité pour $\alpha_{interconnecteur} = 14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$ mais devient nul pour $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$.

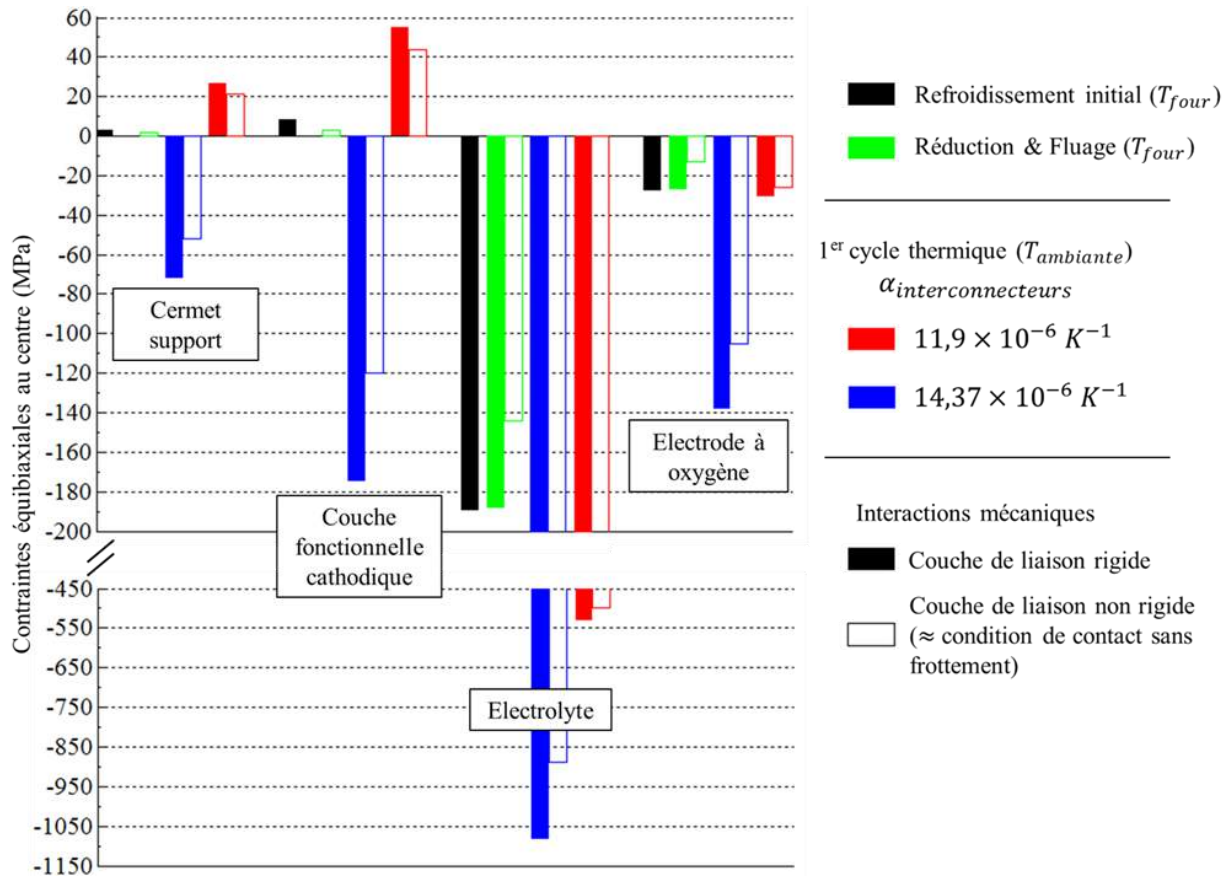


Figure V-23 : Contraintes équibiaxiales calculées au milieu des couches de la cellule (i) après le refroidissement initial depuis la température de mise en forme et la montée en température à la température du four en fonctionnement, (ii) après la réduction et le fluage (1000 heures) du cermet et (iii) à la fin du 1^{er} demi-cycle thermique à la température ambiante, pour deux valeurs du CET des interconnecteurs. Les barres pleines correspondent au cas où la couche de liaison est rigide, les barres creuses au cas où le déplacement de la cellule est découplé de celui de l'interconnecteur inférieur.

Annuler les interactions mécaniques entre l'interconnecteur inférieur et la cellule contribue donc à réduire son risque d'endommagement. Néanmoins, cela signifie que dans le domaine de température où la pâte de verre est rigide et la grille de nickel viscoplastique (i.e. de 614 à 436 °C), la transmission des déformations entre les interconnecteurs et la cellule ne passe que par le joint vitrocéramique. Ce dernier est donc fortement sollicité mécaniquement sur cet intervalle de température. Il en résulte un accroissement de son niveau de contrainte à la température ambiante lorsque l'interface cellule-interconnecteur inférieur n'est pas liée. Ainsi, le niveau de contrainte σ_{yy} en traction, calculé dans le bras extérieur du joint (cf. Fig. 9), à la température ambiante augmente d'environ 50 à 70 MPa (pour $\alpha_{interconnecteur} = 14,37 \times 10^{-6} K^{-1}$). Le risque d'endommagement du joint d'étanchéité est donc accru.

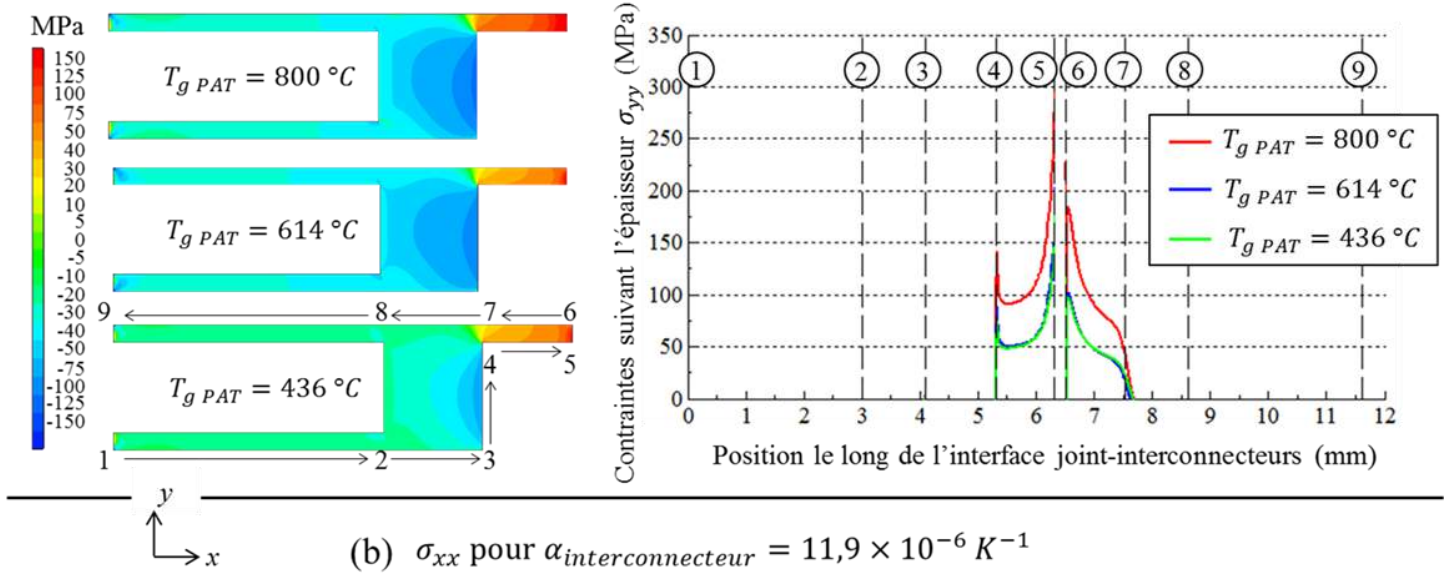
3.5.2. Domaine de température viscoplastique de la pâte de verre

Parmi les joints vitrocéramiques utilisés communément dans les applications SOFC et SOEC, chacun possède une température de transition vitreuse $T_{g\ PAT}$ qui lui est propre [1, 22]. La valeur de ce paramètre a un effet négligeable sur la déformation de la cellule. En effet, comme discuté § 3.1.2, le passage dans le domaine viscoplastique ou élastique du joint vitrocéramique n'affecte que très peu sa déformation. Celle-ci étant transmise par la couche de liaison en LSM. Il en résulte que l'état de contrainte de la cellule, dans la zone comprise entre les couches de contacts (i.e. pour $|x| \leq 50$ mm), est quasi-indépendante de $T_{g\ PAT}$. Pour le cas extrême où la pâte de verre est rigide sur tout le domaine de température étudiée, un état de contrainte similaire est obtenu sur la longueur complète des couches de la cellule. Notons que dans cette configuration, un état de contrainte légèrement supérieur est calculé dans les couches de la cellule en fonctionnement sous courant à haute polarisation, sans néanmoins engendrer un endommagement supplémentaire.

De manière évidente, l'impact principal de la température de transition vitreuse réside dans l'état de contrainte de la pâte de verre comme illustré en Fig. 24. Un niveau de contrainte en traction significativement supérieur est ainsi calculé sur l'interface joint-interconnecteur (lieu privilégié de l'endommagement du matériau, cf. § 3.1.3) pour $T_{g\ PAT} = 800$ °C.

En revanche, diminuer ce paramètre de 614 à 436 °C n'affecte que très peu le niveau de contrainte en traction à l'interface (cf. Fig. 24). Seule une légère diminution de la contrainte de cisaillement σ_{xy} est calculée à l'interface. La majeure partie de la chute du niveau de contrainte est concentrée au centre de la pâte de verre (cf. Fig. 24), là où l'endommagement du matériau n'est pas attendu. Il n'est donc pas pertinent, de choisir une température de transition vitreuse inférieure à celle de référence (i.e. 614 °C, correspondante au verre vitrocéramique testé au laboratoire) pour améliorer la robustesse mécanique du joint. Par ailleurs, on rappelle qu'il n'est pas recommandé de choisir une valeur de $T_{g\ PAT}$ trop faible afin d'éviter un écoulement excessif du matériau (cf. § I-2.2).

(a) σ_{yy} pour $\alpha_{interconnecteur} = 14,37 \times 10^{-6} K^{-1}$



(b) σ_{xx} pour $\alpha_{interconnecteur} = 11,9 \times 10^{-6} K^{-1}$

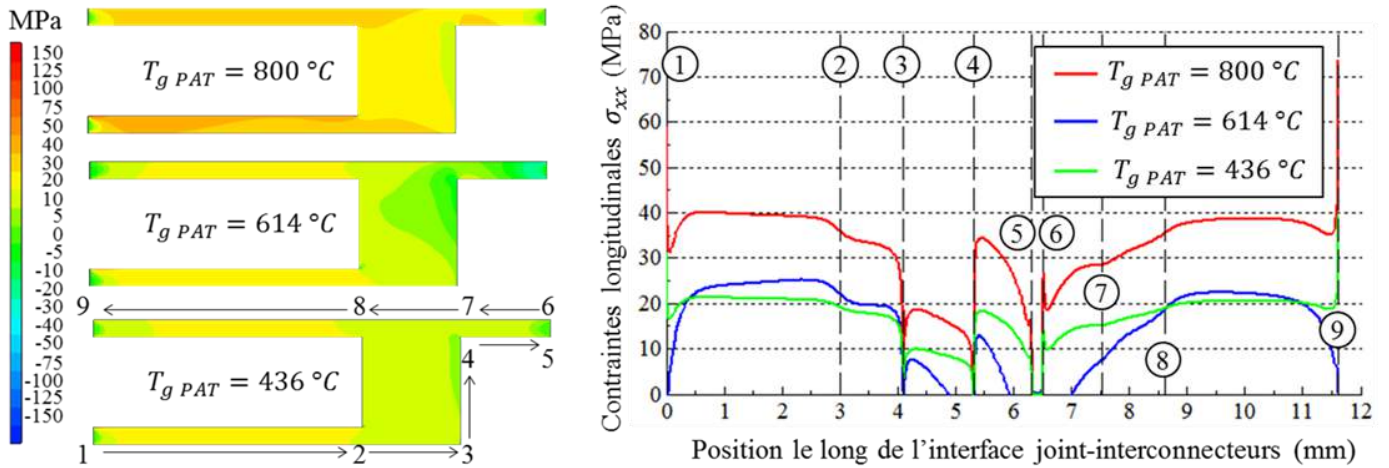


Figure V-24 : Champs de contrainte (a) σ_{yy} et (b) σ_{xx} calculés dans la pâte de verre à la température ambiante pour différentes températures de transition vitreuse avec (a) $\alpha_{interconnecteur} = 14,37 \times 10^{-6} K^{-1}$ et (b) $\alpha_{interconnecteur} = 11,9 \times 10^{-6} K^{-1}$. Les contraintes le long de l'interface entre le joint vitrocéramique et les interconnecteurs sont également affichées. Les traits verticaux pointillés en noir indiquent la position des marqueurs le long de l'interface.

4. Synthèse des résultats et propositions pour réduire l'endommagement du SRU

L'impact de l'intégration de la cellule dans un environnement SRU a été analysé, dans un premier temps, au travers des blocages mécaniques générés sur ses degrés de liberté. Les principales conséquences sur ces derniers sont (i) la planéité imposée et (ii) le pilotage de la déformation longitudinale de la cellule par les plaques épaisses d'interconnexions (cf. § 2.1).

Plusieurs études de sensibilité ont été réalisées sur un ensemble de paramètres pressentis pour jouer un rôle important sur l'état de contrainte du SRU (coefficients

thermoélastiques, dimensions géométriques et interactions mécaniques, cf. § 3). La synthèse de ces études est affichée dans le tableau 3 pour l'endommagement des électrodes, et dans le tableau 4 pour celui du joint d'étanchéité.

Synthèse des résultats sur les électrodes et préconisations pour éviter leur endommagement : la rupture de la cathode et de l'anode a été analysée selon une approche statistique en volume pour les états de contrainte en traction (présentée au § II-3.5). Les données sur la rupture en compression de ces matériaux poreux ont été estimées à partir des travaux numériques de X. Liu et al. [21]. Les effets des interactions mécaniques entre les composants du SRU impactent fortement l'endommagement des électrodes. Ainsi, le coefficient de dilatation thermique (CET) des interconnecteurs (*de facto*, celui « apparent » de la cellule) impose un état de contrainte en compression ou en traction, selon sa valeur, dans les électrodes (cf. Fig. 16 et 18). Un CET des interconnecteurs légèrement supérieur à $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ semble adéquat pour empêcher la rupture des deux électrodes à la suite du premier cycle thermique (cf. § 3.3). Il est par ailleurs important de ne pas choisir un CET des interconnecteurs égale à celui du cermet support, sous peine de rompre en compression l'électrode à oxygène (cf. Fig. 18).

L'augmentation du coefficient de dilatation thermique du cermet en cyclage thermique n'est pas dommageable pour la CFC à la température du four en fonctionnement (cf. Fig. 7). En revanche, à la température ambiante, et pour une valeur du CET des interconnecteurs au voisinage de celui du cermet support ou légèrement inférieur ($11.9 \leq \alpha_{interconnecteur} \leq 12.5 \times 10^{-6} K^{-1}$), ce phénomène se révèle être très dommageable pour la robustesse de la CFC (cf. Fig. 17b). Il pourrait ainsi expliquer la perte de tension mesurée expérimentalement au laboratoire en cyclage thermique (cf. Fig. 1). Notons qu'il est possible de retarder la rupture de la couche mince en relaxant systématiquement ses contraintes accumulées à chaque cycle à la température du four en fonctionnement (cf. Fig. 17b). Un coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs supérieur à celui du cermet permet d'éviter l'endommagement de la CFC lié à ce mécanisme (cf. Fig. 17b). Cependant, cela place l'électrode à oxygène dans un état de compression qui lui est dommageable (cf. Fig. 18).

L'impact des gradients thermiques s'est révélé peu important, dans nos conditions de calculs, pour l'endommagement de la CFC. En revanche, l'électrode à oxygène présente un risque important de rupture en compression pour les fortes tensions de cellule avec $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ (cf. Fig. 19).

L'épaisseur des interconnecteurs métalliques ne modifie en rien l'endommagement des électrodes tant que leur épaisseur cumulée dépasse les 4 mm (cf. Fig. 21). En dessous de cette épaisseur, le domaine de survie des électrodes se décale vers les valeurs faibles du CET des interconnecteurs, qu'il est donc recommandé de choisir. Cet effet s'explique par l'influence grandissante de la grille de nickel sur la déformation du SRU (cf. § 3.4.1). La longueur de cellule est un paramètre clé, qui modifie fortement, à la hausse ou à la baisse, la probabilité de survie de la CFC lorsqu'elle mise en traction par les interconnecteurs (cf. Fig. 22). Dans un tel cas (i.e. pour $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$), une cellule plus courte,

d'une longueur comprise entre les couches de contact de 50 mm, permet de limiter efficacement le risque de rupture à la température ambiante.

La rigidité de la couche de liaison en LSM, dont la valeur n'est pas connue précisément, n'impact pas la réponse mécanique de la cellule. En revanche, dans le cas où cette interface autorise le glissement entre la cellule et l'interconnecteur inférieur, une forte diminution du risque d'endommagement en traction (pour $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$) comme en compression (pour $\alpha_{interconnecteur} = 14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$) est calculée (cf. § 3.5.1). Un plus grand choix dans le CET des interconnecteurs est donc possible dans cette configuration. Cependant, ce cas reste peu probable pour le SRU étudié, en raison du frittage partiel de la couche de liaison en LSM qui crée un lien continu entre la cellule et l'interconnecteur métallique inférieur (cf. § II-3.2.2).

Notons qu'un endommagement en compression est possible pour la couche de liaison en LSM, pour un coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs élevé ($14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$, cf. § 3.1.2). Enfin, aucun risque d'endommagement n'a été calculé pour l'électrolyte dense sur l'ensemble des cas étudiés.

Tableau V-3 : Synthèse des résultats des différentes études de sensibilité sur l'endommagement des électrodes de la cellule intégrée dans le SRU.

Domaine de survie des électrodes / effet sur leur endommagement mécanique		
Paramètres et conditions de calcul	Couche fonctionnelle cathodique	Electrode à oxygène
$\alpha_{interconnecteur}$	Domaine de survie en traction :	
	à $T_{ambiante}$	$> 12.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ $> 10.9 \times 10^{-6} K^{-1}$
	Domaine de survie en compression :	
		$< 13.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ $< 11.85 \times 10^{-6} K^{-1}$
avec des gradients thermiques	Pas d'endommagement	$> 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$
$\Delta\alpha_{cermet}$ en cyclage thermiques	à T_{four}	$< 5.1 \%$ (valeur peu probable d'être atteinte, y compris en cumulant un très grand nombre de cycles thermiques)
		Extrêmement dommageable dès les premiers cycles si $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$.
	à $T_{ambiante}$	Endommagement possible à partir de 5 cycles cumulés, ou de 10 cycles entrecoupés de longs temps de fluage, si $\alpha_{interconnecteur} \approx \alpha_{cermet}$
Epaisseur cumulée e des interconnecteurs	Domaine de survie inchangé pour $e \geq 4$ mm.	
	à $T_{ambiante}$	En dessous, l'influence de la grille de nickel décale le domaine de survie vers les faibles valeurs de $\alpha_{interconnecteur}$

Longueur L de la cellule	à T_{ambiante}	Diminution rapide de la P_s avec L pour $\alpha_{\text{interconnecteur}} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$	-
Rigidité E de la couche de liaison en LSM	à T_{ambiante}	Domaine de survie inchangé dès lors que la couche présente une rigidité minimale ($E \geq 1$ GPa)	
Interface cellule-interconnecteur inférieur non liée	à T_{ambiante}	Risque de rupture fortement réduit pour $\alpha_{\text{interconnecteur}} = 11.9$ et $14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$	Risque de rupture nul pour $\alpha_{\text{interconnecteur}} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$
$T_{g \text{ PAT}}$ et dimensions du joint vitrocéramiques		Aucun effet	

Synthèse des résultats sur le joint d'étanchéité : l'endommagement de la pâte de verre a été étudié en comparant les niveaux de contraintes en traction calculés le long des interfaces joint-interconnecteur avec des valeurs critiques référencées dans la littérature. Cette interface est un lieu privilégiée pour la fissuration du matériau : des défauts de surface (pores et fissures) induits par les interactions entre le verre vitrocéramique et les interconnecteurs métalliques la fragilisent (cf. § 3.1.3 [22]). Il est cependant important de noter que l'étude menée ici n'est qu'une première approche qui nécessiterait d'être poursuivie en tenant compte par exemple des interactions physico-chimiques du joint avec l'interconnecteur.

Néanmoins, l'analyse a montré que selon que le coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs est supérieur ou inférieur à celui du joint vitrocéramique (similaire à celui du cermet support), la localisation de l'endommagement le long de l'interface joint-interconnecteur diffère (cf. Fig. 20). Un CET des interconnecteurs voisin de celui du joint et du cermet support permet de limiter le risque d'endommagement (cf. Fig. 20).

La température de transition vitreuse impact fortement l'état de contrainte dans le joint d'étanchéité (cf. Fig. 24). La valeur de référence (i.e. 614 °C) offre un bon compromis entre un niveau de contrainte en traction le long des interfaces relativement faible (cf. Fig. 24) et une valeur suffisamment élevée pour éviter un écoulement excessif de la pâte de verre. En outre, la viscosité de la pâte de verre est susceptible de réduire les fissures existantes à haute température [22]. Enfin, dans le cas où l'interface cellule-interconnecteur inférieur est non liée, un surplus de déformation élastique est accumulé ce qui mène à une augmentation du risque d'endommagement (cf. § 3.5.1). Notons que ce cas particulier est au contraire favorable à la robustesse de la cellule.

Tableau V-4 : Synthèse des résultats des différentes études de sensibilité sur l'endommagement du joint d'étanchéité du SRU.

Paramètres et Conditions de calcul		Risque d'endommagement de la pâte de verre à la température ambiante.
$\alpha_{interconnecteur}$	$11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$	Rupture probable en traction (σ_{xx}) suivant l'interface joint-interconnecteur le long des bras intérieurs du joint.
	$12.5 \times 10^{-6} K^{-1}$	Aucun risque de rupture.
	$13.5 \times 10^{-6} K^{-1}$	Rupture possible en cisaillement (σ_{xy}) suivant l'interface joint-interconnecteur le long du bras extérieur du joint.
	$14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$	Rupture probable en traction (σ_{yy}) et en cisaillement (σ_{xy}) suivant l'interface joint-interconnecteur le long du bras extérieur du joint.
$\Delta\alpha_{cermet}$ en cyclage thermiques		Diminution du risque d'endommagement pour $\alpha_{interconnecteur} = 14.37 \times 10^{-6} K^{-1}$ et légère augmentation pour $\alpha_{interconnecteur} = 11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$
$T_{g\ PAT}$	De 436 à 800 °C	Augmentation du risque de fissuration aux interfaces joint-interconnecteurs pour $T_{g\ PAT} = 800\ ^\circ C$. Risque similaire pour $436 \leq T_{g\ PAT} \leq 614\ ^\circ C$. Une valeur trop faible de $T_{g\ PAT}$ est à proscrire pour éviter un écoulement excessif.
Rigidité E de la couche de liaison en LSM		Endommagement inchangé dès lors que la couche présente une rigidité minimale ($E \geq 1\ GPa$).
Interface cellule-interconnecteur inférieur non liée		Augmentation du risque d'endommagement.

5. Références bibliographiques

- [1] SCHOTT brochure Technical Glasses : Physical and technical properties (2010).
- [2] J. Malzbender, Y. Zhao, T. Beck, Fracture and creep of glass-ceramic solid oxide fuel cell sealant materials, Journal of Power Sources, 2014, 246, pp. 574-580.
- [3] C.-K. Lin, J.-Y. Chen, J.-W. Tian, L.-K. Chiang, S.-H. Wu, Joint strength of a solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant with metallic interconnect, Journal of Power Sources, 2012, 205, pp. 307-317.
- [4] E.V. Stephens, J.S. Vetrano, B.J. Koeppel, Y. Chou, X. Sun, M.A. Khaleel, Experimental characterization of glass-ceramic seal properties and their constitutive implementation in solid oxide fuel cell stack models, Journal of Power Sources, 2009, 193, pp. 625-631.
- [5] C.-K. Lin, T.-T. Chen, Y.-P. Chyou, L.-K. Chiang, Thermal stress analysis of a planar SOFC stack, Journal of Power Sources, 2007, 164, pp. 238-251.
- [6] M. Radovic, E. Lara-Curzio, Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen, Acta Materialia, 2004, 52, pp. 5747-5756.
- [7] J. Laurencin, G. Delette, F. Usseglio-Viretta, S.D. Iorio, Creep behaviour of porous SOFC electrodes: Measurement and application to Ni-8YSZ cermets, Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31, pp. 1741-1752.
- [8] A. Nakajo, J. Kuebler, A. Faes, U. F. Vogt, H. J. Schindler, L.-K. Chiang, S. Modena, J. Van Herle, T. Hocker, Compilation of mechanical properties for the structural analysis of solid oxide fuel cell stacks. Constitutive materials of anode-supported cells, Ceramics International, 2012, 38, pp. 3907-3927.
- [9] J. W. Fergus, Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, Materials Science and Engineering, 2005, A 397, pp. 271-283.

- [10] R. Hojda, L. Singheiser, W.J. Quadackers, New Investigation Results of Crofer 22 APU, ThyssenKrupp VDM, 2004.
- [11] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour, Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys, *Journal of Power Sources*, 2007, 171, pp. 652–662.
- [12] Crofer® 22 H, Preliminary Material Data Sheet No. 4050, June 2008 Edition, ThyssenKrupp VDM.
- [13] Material Data Sheet No. 4046, Crofer® 22 APU, ThyssenKrupp VDM, Mai 2010.
- [14] C.-K. Lin, T.-T. Chen, Y.-P. Chyou, L.-K. Chiang, Thermal stress analysis of a planar SOFC stack, *Journal of Power Sources*, 2007, 164, pp. 238–251.
- [15] A. Nakajo, F. Mueller, J. Brouwer, J. Van herle, D. Favrat, Mechanical reliability and durability of SOFC stacks. Part I : Modelling of the effect of operating conditions and design alternatives on the reliability, *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37 (11), pp. 9249–9268.
- [16] H.J Frost, M.F. Ashby, *Deformation mechanism maps : the plasticity of metals and ceramics* Pergamon Press, Oxford 1982, chapitre 4.1.
- [17] ASM Metals HandBook Volume 2 - Properties and Selection Non ferrous alloys and special purpose materials, 1992, pp. 3313-3114.
- [18] J. Laurencin, G. Delette, B. Morel, F. Lefebvre-Joud, M. Dupeux, Solid Oxide Fuel Cells damage mechanisms due to Ni-YSZ re-oxidation: Case of the Anode Supported Cell, *Journal of Power Sources*, 2009, 192, pp. 344–352.
- [19] J.F. Shackelford, W. Alexander, *Materials Science and Engineering Handbook*, CRC Press, New York, 2001.
- [20] L. Hu, C.-A. Wang, Effect of sintering temperature on compressive strength of porous yttria-stabilized zirconia ceramics, *Ceramics International*, 2010, 36, pp. 1697–1701.
- [21] X. Liu, C. L. Martin, D. Bouvard, S. D. Iorio, J. Laurencin, G. Delette, Strength of Highly Porous Ceramic Electrodes, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94 (10), pp. 3500–3508.
- [22] M.K. Mahapatra, K. Lu, Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review, *Materials Science and Engineering*, 2010, R 67, pp. 65–85.
- [23] A. Müller, S. Goswami, W. Becker, D. Stolten, L. G. J. (Bert) de Haart, R. W. Steinbrech, Assessment of the Sealing Joints within SOFC Stacks by Numerical Simulation, *Fuel Cells*, 2006, 6 (2), pp. 107–112.
- [24] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa, Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145 (4), pp. 1374-1381.

CONCLUSIONS GENERALES & PERSPECTIVES

1. CONCLUSIONS GENERALES	189
1.1. Outils mis en place et résultats intermédiaires	189
1.2. Recommandations sur les conditions de fonctionnement et la conception du SRU	192
2. PERSPECTIVES	193
2.1. Perspectives sur le modèle thermomécanique	193
2.2. Perspectives sur l'analyse des microstructures	194

Conclusions générales & Perspectives

1. Conclusions générales

Ce travail a permis de déterminer la réponse thermique, électrochimique et mécanique d'un système d'électrolyse de la vapeur d'eau à hautes températures (EVHT). Il a abouti à un ensemble de recommandations visant (i) à assurer un compromis entre des performances électrochimiques satisfaisantes et un niveau de température en fonctionnement acceptable pour les matériaux et (ii) à garantir la robustesse mécanique du système tout au long d'un cycle de vie typique. Dans ce cadre, la faible robustesse des systèmes EVHT en cyclage thermique, qui s'avère être un point limitant pour le déploiement de cette technologie, a été plus particulièrement étudiée.

Dans ce travail, le système étudié comprend la cellule ainsi que son environnement. Ce dernier est constitué d'éléments assurant les fonctions de collectage du courant électrique, de distribution des gaz et de l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique. L'ensemble, nommé SRU, est intégré au centre d'un empilement (ou « stack ») composé de plusieurs SRU.

Une attention particulière a été portée sur les propriétés de la couche fonctionnelle cathodique de la cellule. En effet, celle-ci est le lieu de la réaction de dissociation de la vapeur d'eau en hydrogène et en ions oxygènes. De ce point de vue, tout endommagement mécanique de cette couche risque d'impacter les performances électrochimiques globales du convertisseur.

1.1. Outils mis en place et résultats intermédiaires

Pour ce faire, une démarche combinant essais mécaniques classiques, caractérisation de la microstructure des électrodes (nécessaire pour déterminer certaines propriétés inaccessibles autrement) et modélisations thermoélectrochimique et thermomécanique du SRU a été employée. Celle-ci s'intègre dans une activité de modélisation multi-physique et multi-échelle développée au laboratoire. Par rapport aux outils déjà opérationnels au laboratoire et à l'état des connaissances dans la littérature scientifique, elle a nécessité la mise en place d'essais, la détermination de propriétés aux valeurs inconnues ou mal définies, nécessaires à l'exécution des modèles, et le développement d'outils numériques :

- Des essais de fluage en flexion quatre points ont mis en évidence le comportement viscoplastique de l'électrode à hydrogène (un cermet Ni-8YSZ poreux) à la température de fonctionnement de l'EVHT. Une modélisation analytique et numérique de l'essai a permis de déterminer les coefficients d'une loi de fluage secondaire de type Norton du matériau : $A^{T=800^{\circ}\text{C}} = 2.64 \times 10^{-11} \text{s}^{-1} \text{MPa}^{-1.7}$, $n^{T=800^{\circ}\text{C}} = 1.7$. L'analyse des résultats suggère un mécanisme de fluage impliquant un processus diffusionnel, piloté par le squelette de zircone yttrée. L'énergie d'activation du fluage du cermet a également été déterminée dans ce travail ($Q_f = 115 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et correspondrait à un fluage piloté par la diffusion en surface des ions Zr^{4+} d'après de la littérature.

- La microstructure de l'électrode à hydrogène a été caractérisée sur la base de reconstructions tridimensionnelles, en distinguant la couche fonctionnelle cathodique et le cermet support (de microstructure différente). Les différentes phases solides en présence sont localisées avec un champ de vue et une résolution élevés. Par ailleurs, la procédure de séparation des phases a été améliorée en introduisant un algorithme original corrigeant un artefact numérique lié à la méthode de segmentation utilisée. Les propriétés électrochimiques et de transport de l'électrode ont ainsi été déterminées avec un haut niveau de confiance, en appliquant un ensemble d'algorithmes numériques disponibles dans la littérature. En particulier, des fonctions dites de « morphologies mathématiques » ont été employées pour calculer, sans introduire de biais liés à la discrétisation du milieu ou à des hypothèses sur la morphologie des particules, la surface spécifique et la taille moyenne des particules des phases. L'analyse de l'électrode à hydrogène a révélé une forte dissemblance entre les propriétés de microstructure du cermet support (CS) et celles de la couche fonctionnelle cathodique (CFC). La CFC est ainsi caractérisée par une microstructure fine et par un gradient du taux de percolation des pores le long de son épaisseur. Au contraire, le cermet support présente une microstructure régulière et plus grossière, illustrée par une taille moyenne des pores plus élevée ($2.6 \mu\text{m}$ contre $0.94 \mu\text{m}$ pour la CFC), qui se traduit par une baisse de la densité des sites réactionnels actifs ($2.61 \mu\text{m}/\mu\text{m}^3$ contre $3.3 \mu\text{m}/\mu\text{m}^3$ pour la CFC) et du facteur de tortuosité des pores (2.22 contre 10.15 pour la CFC). En outre, le CS présente une distribution bimodale de la taille des pores héritée des porogènes utilisés lors du processus d'élaboration du matériau. La couche fonctionnelle de l'électrode à oxygène a été caractérisée de la même manière. Enfin, des méthodes d'homogénéisation de la microstructure ont été appliquées pour déterminer le tenseur des rigidités apparentes du cermet de l'électrode à hydrogène. Pour ce faire, des calculs utilisant la méthode des éléments finis ont été effectués sur la microstructure tridimensionnelle maillée du cermet support et de la couche fonctionnelle cathodique. Pour la première fois, les coefficients thermoélastiques de la CFC, dont l'épaisseur de $10 \mu\text{m}$ rend difficile la mise en place d'essais mécaniques classiques, ont ainsi pu être déterminés. Sa rigidité a été trouvée nettement supérieure à celle du cermet support (92.8 GPa contre 37 GPa pour le CS), en cohérence avec leur niveau de porosité respectif.

La constante cinétique d'oxydation du transfert de charge, inconnue en mode de fonctionnement SOEC dans la littérature, a été fixée pour les deux électrodes de la cellule ($29 \text{ mol. s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ pour l'électrode H_2 et $12.0 \times 10^3 \text{ mol. s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ pour l'électrode O_2). Pour ce faire, les surtensions d'électrodes calculées avec un modèle électrochimique, disponible au laboratoire, à l'échelle locale des électrodes (tenant compte de leurs propriétés de microstructures) ont été ajustées à celles obtenues avec un modèle à l'échelle macroscopique, en faisant varier ce paramètre. La même démarche a permis de déterminer l'énergie d'activation apparente du processus électrochimique global dans la couche active des électrodes ($120.5 \text{ kJ. mol}^{-1}$ pour l'électrode H_2 et 190 kJ. mol^{-1} pour l'électrode O_2). Celles-ci s'avèrent n'être pas une simple combinaison de l'énergie d'activation des phénomènes pris individuellement. Ce résultat légitime l'utilisation d'un modèle à l'échelle microscopique bénéficiant d'un haut niveau de détail. Ces données ont permis de déterminer le courant d'échange apparent $i_o(T)$, utilisé dans la modélisation macroscopique du SRU en mode SOEC, pour les deux électrodes. En outre, l'étendue de la réaction d'électrolyse de la vapeur d'eau dans la cathode a été calculée. La couche active ainsi identifiée se confond avec la CFC, ce qui dénote le travail d'optimisation réalisé par le fabricant sur la microstructure de l'électrode.

- L'analyse de la robustesse du SRU a nécessité le développement d'un modèle thermomécanique pour le calcul de son état de contrainte. Celui-ci, basé sur la méthode des éléments finis, représente les différents éléments du SRU en deux dimensions et tient compte de leurs interactions mécaniques. Les plaques d'interconnexion, les couches de contact, le joint d'étanchéité et les couches de la cellule sont représentés. En particulier, la CFC, généralement absente des modèles développés à l'échelle d'un SRU dans la littérature, est modélisée. Son module de Young étant celui issu de l'analyse de sa microstructure. Un cycle de vie typique a été considéré, incluant les temps longs de fonctionnement sous courant ainsi que les cycles thermiques. Plusieurs phénomènes physiques susceptibles d'impacter l'état de contrainte du SRU tout au long de ce cycle ont été pris en compte : (i) le fluage du cermet à la température de fonctionnement, (ii) l'évolution de son coefficient de dilatation thermique en cyclage thermique et (iii) le comportement viscoplastique du joint d'étanchéité et de la couche de contact côté cathodique au-delà d'une température critique. Par ailleurs, l'effet des gradients de température induits par les réactions électrochimiques en mode SOEC sur l'état de contrainte, peu étudié dans la littérature, a été analysé dans ce travail. En complément, une modélisation analytique simplifiée du calcul de l'état de contrainte dans le SRU, basée sur un modèle existant, a été ajoutée pour bénéficier d'une meilleure interprétation des résultats et d'un temps de calcul réduit. Enfin, l'endommagement de la cellule a été évalué suivant une approche statistique de la rupture couramment utilisée dans la littérature.

1.2. Recommandations sur les conditions de fonctionnement et la conception du SRU

L'analyse conjointe des performances électrochimiques et de la réponse thermique du système EVHT, réalisée sur la base de cartographies (taux de conversion de la vapeur d'eau en hydrogène, production d'hydrogène, densité de courant et température), a permis de définir une zone de fonctionnement optimale en fonction du débit cathodique $Q_{m,cathode}$ et de la tension de cellule U_{cell} : $U_{cell} \geq 3.33 \times 10^{-3} \times Q_{m,cathode} + 1.22$ avec $1.29 \leq U_{cell} \leq 1.36$ Volts et $20 \leq Q_{m,cathode} \leq 41$ NmL. min⁻¹. cm⁻² avec un débit anodique identique au débit cathodique. Celle-ci répond à un impératif de performance électrochimique (taux de conversion supérieur à ≈ 50 %) pour que le système soit économiquement viable et à un niveau de température maximale (≈ 850 °C) pour assurer la tenue des matériaux. La tension de cellule maximale est limitée par le phénomène d'emballement thermique calculé dans le domaine de fonctionnement exothermique de l'EVHT. Une meilleure régulation thermique est néanmoins possible en augmentant le débit anodique ($Q_{m,anodique} = 3 \times Q_{m,cathode}$). Dans ces conditions, le calcul montre que la tension de cellule peut être légèrement augmentée jusqu'à 1.4 Volts, augmentant de fait la production d'hydrogène.

L'intégration de la cellule dans un environnement SRU modifie fortement son état de contrainte. Il a été montré que l'état métallurgique des plaques d'interconnexion, et donc de la valeur de leur coefficient de dilatation thermique (CET), est un paramètre clé pour assurer la robustesse mécanique de la cellule. Une valeur légèrement supérieure à 12×10^{-6} K⁻¹ semble adéquate pour empêcher la rupture des électrodes à la température ambiante à la suite du premier arrêt du système. Néanmoins, pour une valeur typique de 11.9×10^{-6} K⁻¹ représentative du matériau classiquement utilisé pour les empilements (i.e. Crofer), la dégradation mécanique de la couche fonctionnelle du cermet est susceptible d'apparaître dès le premier arrêt de l'électrolyseur. De plus, les simulations ont permis de mettre en évidence que l'augmentation du CET du cermet lors de l'accumulation des cycles thermiques s'avère très dommageable pour la robustesse de la couche fonctionnelle cathodique. Ce résultat pourrait expliquer la dégradation électrochimique mesurée expérimentalement au laboratoire. Il peut s'avérer profitable de relaxer complètement, à la température de fonctionnement de l'électrolyseur, les contraintes accumulées à chaque cycle thermique. Par ailleurs, une manière de réduire significativement le risque d'endommagement consiste à réduire la taille de la cellule, au prix néanmoins d'une diminution de la production d'hydrogène. En revanche, réduire l'épaisseur des interconnecteurs n'impacte pas la robustesse de la cellule, à moins de considérer une épaisseur faible (≤ 2 mm pour chaque plaque). Dans ce dernier cas, on choisira une faible valeur du CET des interconnecteurs afin de contrebalancer la déformation thermique de la grille de nickel. Enfin, en fonctionnement sous courant à haute polarisation, l'électrode à oxygène est susceptible de s'endommager pour les faibles valeurs du CET des interconnecteurs.

Les simulations ont mis en évidence un risque de rupture à l'interface joint-interconnecteur. Ce risque s'annule pour un CET des interconnecteurs voisin de celui du joint. Il est recommandé de choisir un joint verre dont la température de transition vitreuse est intermédiaire (614 °C). En effet, les calculs ont montré que pour une température de transition inférieure, l'état de contrainte, bien que réduit de manière globale dans le volume du matériau, est peu modifié sur les interfaces. Enfin, réduire les interactions mécaniques entre la cellule et les interconnecteurs au niveau des couches de contact a un effet ambivalent sur la robustesse du système. Cela entraîne une diminution du risque de rupture dans les électrodes mais l'accroît en revanche dans le joint d'étanchéité. En conséquence, cette voie d'optimisation ne peut être conseillée.

2. Perspectives

2.1. Perspectives sur le modèle thermomécanique

Plusieurs voies d'amélioration semblent pertinentes pour améliorer les capacités prédictives du modèle thermomécanique, développé dans le cadre de ce travail, sur l'endommagement du SRU :

Pour la cellule : les données de rupture en compression des électrodes utilisées dans cette étude proviennent d'extrapolations réalisées sur des simulations numériques. Des essais expérimentaux sont nécessaires pour vérifier ces valeurs. Il serait alors possible de déterminer plus précisément la valeur maximale du coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs qui reste acceptable. La dégradation de la microstructure de l'électrode à hydrogène en cyclage thermique est susceptible de modifier la distribution des défauts à l'échelle des grains cristallographiques (microfissures, pores, etc...). En conséquence, il serait intéressant de réaliser des essais de flexion sur des échantillons de cermet vieillis en cyclage thermique afin d'actualiser les paramètres de Weibull.

La modélisation de l'électrode O₂ dans le modèle pourrait être améliorée en distinguant, comme pour l'électrode H₂, la couche fonctionnelle et le support. Pour ce faire, des calculs d'homogénéisation du tenseur des rigidités sur les microstructures des deux couches sont nécessaires, pour lesquels les méthodes employées dans ce travail peuvent être réutilisées.

Enfin, la ré-oxydation accidentelle du cermet Ni-8YSZ, dont l'effet sur la robustesse de la cellule a été largement étudié dans la littérature pour la cellule seule (cf. § I-2.2) mais peu dans un environnement SRU, pourrait être étudié. En effet, les conditions de cette ré-oxydation sont nettement différentes pour une cellule intégrée dans un SRU, puisque s'effectuant à déformation quasi-constante en son centre (la cellule est bridée par les interconnecteurs). Par ailleurs, la ré-oxydation est susceptible de ne pas être homogène en raison d'une exposition à l'atmosphère oxydante différente à l'extrémité et au centre de la

cellule dans le SRU. Un chargement thermique fictif, hétérogène ou homogène, pourrait être appliqué à l'électrode à hydrogène dans le modèle déjà développé pour évaluer l'effet de ce phénomène.

Pour les couches de contact : une évaluation fiable du risque d'endommagement de la couche de liaison en LSM nécessite une meilleure description de celle-ci dans le modèle. Un calcul d'homogénéisation sur les coefficients thermomécaniques des plots de LSM pourrait être réalisé. Par ailleurs, dans le cas spécifique d'un SRU doté de plaques d'interconnexions de faible épaisseur, la déformation de la cellule est pilotée par les interconnecteurs, le cermet support et la grille de nickel. Par conséquent, et dans ces conditions de calcul, il est impératif de déterminer précisément la rigidité de la grille de nickel. Pour ce faire, des méthodes d'homogénéisation adaptées aux grilles doivent être employées.

Pour le joint d'étanchéité : l'analyse de la robustesse du joint d'étanchéité doit être complétée en intégrant l'effet des interactions physico-chimiques du joint avec l'interconnecteur, en fonction des conditions de fonctionnement de l'électrolyseur. Celles-ci sont suspectées de dégrader l'adhésion du joint aux plaques d'interconnexion, et à terme de compromettre l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique.

2.2. Perspectives sur l'analyse des microstructures

L'évolution des propriétés électrochimiques, thermoélastiques et de transport du cermet Ni-8YSZ en cyclage thermique pourrait être évaluée sur la base de calculs réalisés sur la microstructure tridimensionnelle du matériau, sur son état de référence et après cyclage. Ce travail est actuellement poursuivi au laboratoire par Maxime Hubert dans le cadre de son sujet de thèse.

Par ailleurs, l'endommagement du cermet en cyclage (ou fatigue) thermique pourrait être calculé en simulant des cycles directement sur la microstructure de l'état de référence. Pour ce faire, il est nécessaire de développer (i) un maillage « lisse » de la microstructure afin de calculer correctement l'état de contrainte local, (ii) un module d'endommagement pour déterminer la rupture des ponts de matière et (iii) un algorithme actualisant la microstructure endommagée. Une fois obtenue la microstructure endommagée, les propriétés du cermet peuvent être de nouveau calculées et comparées avec celles obtenues sur l'état initial. A titre d'illustration, les distributions des densités de probabilité des contraintes calculées dans le squelette de zircone yttrée de la CFC pour un refroidissement simple ont été tracées en Fig. 1 (i.e. $dP/d\sigma = f(\sigma)$ où P est la probabilité d'avoir un niveau de contrainte inférieur ou égal à σ dans le volume de la phase). En moyenne, la zircone yttrée est mise en compression par le nickel. Néanmoins, une partie du volume de la phase est en traction (cf. Fig. 1) et est donc susceptible de s'endommager.

Cette démarche, une fois développée, pourrait être appliquée pour estimer également l'endommagement en cyclage thermique de la cellule intégrée dans le SRU. Dans ce cas, le modèle thermomécanique « macroscopique » déjà développé fournirait le chargement aux frontières du domaine. De même, l'effet de la ré-oxydation du nickel pourrait être simulé en imposant un chargement thermique fictif sur cette phase.

Le calcul des propriétés électrochimiques et de transport sur la microstructure endommagée du cermet permettrait ainsi de compléter l'approche de modélisation multi-physique et multi-échelle présentée en début du chapitre II (cf. Fig. II-1). Les performances électrochimiques du SRU seraient alors actualisées en fonction de l'évolution de l'endommagement de la cellule tout au long du cycle de vie de l'EVHT modélisé.

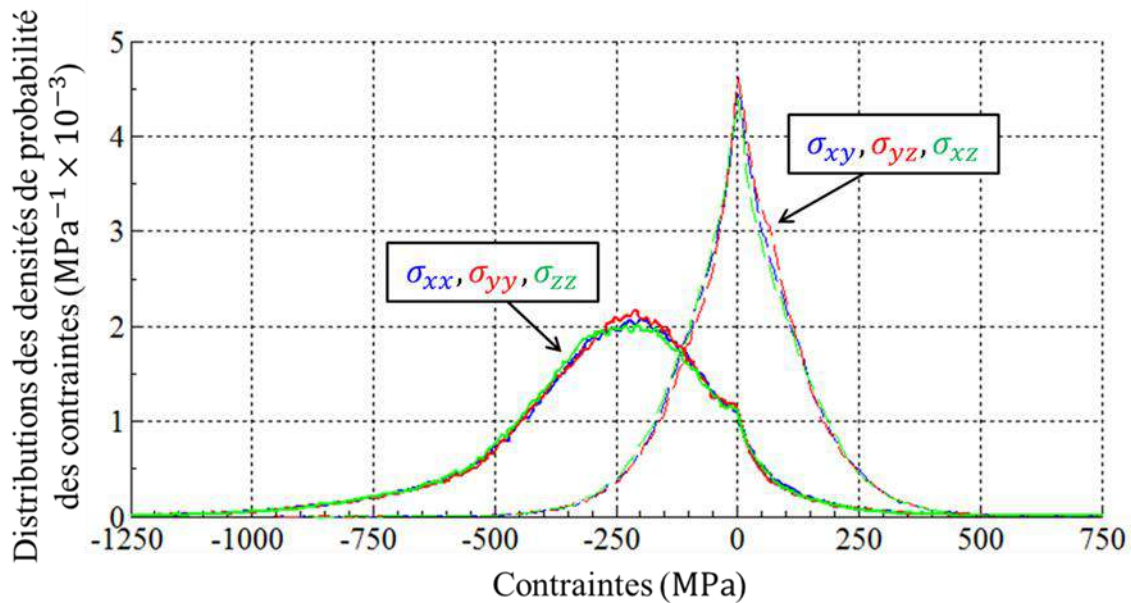


Figure CG-1 : Distributions des densités de probabilité des contraintes dans le squelette de zircone yttrée 8YSZ de la couche fonctionnelle cathodique, calculées pour un refroidissement $800 \rightarrow 20$ °C. Calcul élastique réalisé sur la microstructure reconstruite de la CFC à l'état de référence, avec un état de contrainte et de déformation initial nul, sans autre chargement, en imposant uniquement la planéité sur la frontière du domaine. Le maillage est constitué de voxels cubiques. On note que l'état de contrainte moyen calculé est hydrostatique.

ANNEXE 1

Algorithme de détection et de suppression de la phase intermédiaire artificielle lors de l'étape de segmentation

La phase i est notée X^i . Le nombre de phase est noté K . Pour une image en niveaux de gris composée de trois phases ou plus, les méthodes de segmentation basées sur des valeurs seuils appliqués à l'image entière (comme l'algorithme d'Otsu utilisé dans ce travail, cf. § II-1.1.1) présentent l'inconvénient de générer une phase intermédiaire artificielle $I \in X^k$ à l'interface entre deux phases dont les niveaux de gris encadrent la phase X^k . Ce problème est commun à toutes les méthodes basées sur un seuillage global, à moins que les phases ne soient pas convolutées. Celui-ci est d'autant plus important que la résolution spatiale est inférieure à la résolution physique nécessaire pour capter les plus petits détails de la microstructure. Dans le cas du cermet (pores, YSZ et Ni dans l'ordre croissant des niveaux de gris) une phase intermédiaire de YSZ est générée artificiellement entre les pores et le Ni (cf. Fig. II-3c).

Un algorithme original, basé sur une approche géométrique, a été proposé dans le cadre de la thèse pour détecter et supprimer la phase intermédiaire artificielle I . Il a été implémenté dans Matlab. Son effet est illustré en Fig. II-3d sur la microstructure du cermet. L'algorithme est schématisé sur la figure 1 et est décrit ci-après pour une phase $X^k, k \in [2; K - 1]$:

Initialisation de la phase intermédiaire artificielle I (i.e. $I = \emptyset$).

Boucle sur chaque voxel v appartenant à la phase intermédiaire X^k , $1 < k < K$:

Initialisation du terme P_v (valeur nulle)

Boucle sur chaque direction \bar{e}_i , les étapes ① à ④ sont réalisées :

Etape ① : la longueur l_B de la ligne, suivant la direction \bar{e}_i , continue, passant par v et uniquement par des voxels appartenant à X^k , est mesurée. Les voxels sur cette ligne appartiennent à B . Les deux voxels encadrant B sont notés A et C . Si l_B est inférieure ou égale à une longueur critique l_1 , représentative de l'épaisseur de la phase intermédiaire artificielle, on passe à l'étape suivante, autrement on passe à la direction \bar{e}_i suivante.

Etape ② : On vérifie que les voxels A et C , qui encadrent la ligne B , appartiennent à des phases encadrant la phase X^k . Si c'est le cas, on passe à l'étape suivante, autrement on passe à la direction \bar{e}_i suivante.

Etape ③ : on vérifie que ces phases de part et d'autre de X^k ne correspondent pas à du bruit numérique, i.e. leur longueur l_A et l_C doit dépasser une valeur critique l_2 . Si c'est le cas, on passe à l'étape suivante, autrement on passe à la direction \bar{e}_i suivante.

Etape ④ : le voxel v est identifié comme appartenant à l'artefact numérique recherché : $v \in I$. Notons que l'information $v \in X^k$ est conservée pour ne pas altérer les itérations sur les voxels ultérieurs. La phase la plus proche du voxel v , suivant la direction en cours, est enregistrée : un incrément unitaire est donnée au terme P_v de la phase la plus proche du voxel v .

Fin de la boucle sur les directions.

Fin de la boucle sur chaque voxel v appartenant à la phase intermédiaire X^k , $1 < k < K$

Etape ⑤ : tous les voxel $v \in I$ sont rattachés à la phase dont ils se sont trouvés le plus souvent proche. Plus aucun voxel n'appartient à I .

Annexe 1 : Algorithme de détection et de suppression de la phase intermédiaire artificielle
lors de l'étape de segmentation

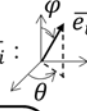
Pour la phase intermédiaire : $X^k, 1 < k < K$

Initialisation: Phase intermédiaire artificielle : $I = \phi$

Boucle sur tous les voxels v appartenant à X^k

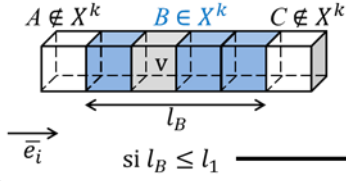
Initialisation : $P_v = 0$

Boucle sur toutes les directions \vec{e}_i :



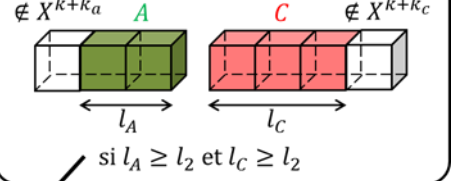
- $(\varphi = 0)$ et $(\varphi = \pi/2, \theta = 0)$ et $(\varphi = \pi/2, \theta = \pi/2)$
- $(\varphi = \pi/4, \theta = 0)$ et $(\varphi = 3\pi/4, \theta = 0)$
et $(\varphi = \pi/4, \theta = \pi/2)$ et $(\varphi = 3\pi/4, \theta = \pi/2)$
et $(\varphi = \pi/2, \theta = \pi/4)$ et $(\varphi = \pi/2, \theta = 3\pi/2)$
- $(\varphi = \pi/4, \theta = \pi/4)$ et $(\varphi = \pi/4, \theta = 3\pi/4)$
et $(\varphi = \pi/4, \theta = 5\pi/4)$
et $(\varphi = \pi/4, \theta = 7\pi/4)$

① Calcul de la longueur de la ligne, de direction \vec{e}_i , continue, contenant v et uniquement des voxels appartenant à X^k



② Vérification de l'encadrement de B
si $A \in X^{k+k_a}$ et $C \in X^{k+k_c}$
avec $k_a \times k_c < 0$ et $k + k_a, k + k_c \in [1, K]$

③ Vérification que A et C ne soient pas du bruit numérique



④ Enregistrement de la proximité des voxels
si $\text{dist}(v, B) > \text{dist}(v, A) \Rightarrow P_v(k + k_a) = P_v(k + k_a) + 1$
si $\text{dist}(v, B) < \text{dist}(v, A) \Rightarrow P_v(k + k_c) = P_v(k + k_c) + 1$
si $\text{dist}(v, B) = \text{dist}(v, A) \Rightarrow \text{rien}$
 $\text{dist}(Y, Z)$: distance euclidienne entre Y et Z.

v appartient à la phase intermédiaire artificielle I

⑤ Suppression de la phase intermédiaire artificielle I
 $\forall v \in I, v \in X^{k'} \text{ tel que : } P_v(k') = \max P_v$
(en cas d'égalité, résolution aléatoire)

Figure A1-1 : algorithme de détection et suppression de la phase intermédiaire artificielle I . Appliqué, au cermet Ni-YSZ : $K = 3, k = 2, k_a = -1, k_b = 1, X^1 = \text{pores}, X^2 = \text{YSZ}, X^3 = \text{Ni}$. Les paramètres de l'algorithme sont $l_1 = l_2 = 100 \text{ nm}$, choisie d'après l'observation de l'artefact numérique.

ANNEXE 2

Propriétés du covariogramme géométrique et de la fonction de covariance

1. LE COVARIOGRAMME GEOMETRIQUE.....	200
1.1. Définition	200
1.2. Propriétés.....	200
1.2.1. Calcul de la surface spécifique	201
1.2.2. Vérification de l'isotropie du milieu	204
2. LA FONCTION DE COVARIANCE.....	205
2.1. Définition et méthodes de calcul	205
2.2. Propriétés.....	207
2.2.1. Dimension caractéristique du milieu	207
2.2.2. Périodicité du milieu	208
3. BIBLIOGRAPHIE	209

Annexe 2

Propriétés du covariogramme géométrique et de la fonction de covariance

Le covariogramme géométrique et la fonction de covariance sont des fonctions dites de « morphologie mathématiques » [1,2]. Elles sont utilisées dans ce travail pour l'analyse de la microstructure d'un milieu composé de plusieurs phases. Ces deux fonctions sont présentées ensemble. En effet, la fonction de covariance est l'équivalent statistique du covariogramme géométrique.

1. Le covariogramme géométrique

1.1. Définition

Le covariogramme géométrique $K(V, \bar{h})$ est la mesure de l'intersection entre la phase V et la phase $V_{\bar{h}}$ translatée d'un vecteur \bar{h} :

$$K(V, \bar{h}) = Mes(V \cap V_{\bar{h}}) = \int_U k(x) \times k(x + \bar{h}) dx$$

$$\text{avec } \begin{cases} k(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in V \\ 0 & \text{si } x \notin V \end{cases} \quad \text{soit } \int_U k(x) dx = mes(V) \\ mes(V) \text{ est le volume de la phase } V \text{ et } U \text{ le domaine} \end{cases} \quad (A2 - 1)$$

Le terme x représente un élément de volume du domaine U . Dans notre étude, il correspond à un voxel. Le covariogramme géométrique peut se noter également $K(V, h, \alpha)$ avec $\bar{h} = h \bar{e}_\alpha$.

1.2. Propriétés

Le covariogramme géométrique vérifie plusieurs propriétés immédiates :

$$\begin{aligned} K(V, \bar{0}) &= mes(V) \\ \forall h \geq h_c \quad K(V, h, \alpha) &= 0 \end{aligned} \quad (A2 - 2)$$

Avec h_c la plus grande distance entre deux éléments de la phase V dans la direction α . Le covariogramme géométrique n'est pas nécessairement strictement décroissant. En particulier, pour une structure périodique de période égale à h_p suivant la direction α :

$$K(V, \bar{0}) = K(V, h_p, \alpha) = \text{mes}(V) \quad (\text{A2} - 3)$$

Enfin, le covariogramme géométrique est symétrique :

$$K(V, h, \alpha) = K(V, -h, \alpha) = K(V, h, -\alpha) \quad (\text{A2} - 4)$$

1.2.1. Calcul de la surface spécifique

Démonstration : soit e un élément de forme quelconque (un grain) de la phase V . La différence entre $K(e, 0, \alpha)$ et $K(e, \delta h, \alpha)$ est égale au volume d'épaisseur δh et de surface égale à la moitié de $P_\alpha(e)$: la somme des projections sur le plan perpendiculaire à α des éléments d'aire dS de la surface limite ∂e du grain e [3]. En désignant θ l'angle de la normale à la surface d'un grain et de la direction α , on obtient [3] :

$$K(e, 0, \alpha) - K(e, \delta h, \alpha) = \frac{1}{2} \times \int_{\partial e} |\cos \theta| \times \delta h \, dS = \frac{1}{2} \times \delta h \times P_\alpha(e) \quad (\text{A2} - 5)$$

On considère la phase V composé de n sous éléments divers e_i . En sommant uniquement sur la surface limite des éléments (l'interface entre la phase V et son complémentaire) :

$$K(V, 0, \alpha) - K(V, \delta h, \alpha) = \frac{1}{2} \times \sum_{i=1}^n \left(\int_{\partial e_i} |\cos \theta| \times \delta h \, dS \right) = \frac{1}{2} \times \delta h \times P_\alpha(V) \quad (\text{A2} - 6)$$

Avec $P_\alpha(V)$ la projection de la surface de la phase V suivant la direction α .

$$P_\alpha(V) = \sum_{i=1}^n \left(\int_{\partial e_i} |\cos \theta| \, dS \right) = \int_{\partial V} |\cos \theta| \, dS \quad (\text{A2} - 7)$$

En considérant δh très faible, on fait apparaître l'expression de la dérivée à l'origine du covariogramme géométrique :

$$\left. \frac{dK(V, h, \alpha)}{dh} \right|_{h=0} = \frac{K(V, \delta h, \alpha) - K(V, 0, \alpha)}{\delta h} \quad (\text{A2} - 8)$$

En remplaçant l'équation 8 dans 6, on obtient :

$$-\left. \frac{dK(V, h, \alpha)}{dh} \right|_{h=0} = \frac{1}{2} \times P_\alpha(V) \quad (\text{A2} - 9)$$

On calcule ensuite la valeur moyenne sur toutes les directions de l'espace :

$$-\frac{1}{4\pi} \times \int_{\alpha} \left. \frac{dK(V, h, \alpha)}{dh} \right|_{h=0} d\alpha = \frac{1}{8\pi} \times \int_{\alpha} P_\alpha(V) d\alpha \quad (\text{A2} - 10)$$

On rappelle que l'intégrale sur toutes les directions de l'espace est égale à 4π :

$$\int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\phi=0}^{\pi} \int_{h=0}^{\infty} \sin \phi \, d\phi \, d\theta = 4\pi \quad (\text{A2} - 11)$$

On remplace ensuite l'équation 7 dans 10 :

$$-\frac{1}{4\pi} \times \int_{\alpha} \left. \frac{dK(V, h, \alpha)}{dh} \right|_{h=0} d\alpha = \frac{1}{8\pi} \times \int_{\alpha} \left(\int_{\delta V} |\cos \theta| \, dS \right) d\alpha \quad (\text{A2} - 12)$$

Pour achever le calcul, l'ordre d'intégration est inversé :

$$-\frac{1}{4\pi} \times \int_{\alpha} \left. \frac{dK(V, h, \alpha)}{dh} \right|_{h=0} d\alpha = \frac{1}{8\pi} \times \int_{\delta V} \left(\int_{\alpha} |\cos \theta| \, d\alpha \right) dS \quad (\text{A2} - 13)$$

Le membre de droite est écrit en coordonnées sphériques :

$$\int_{\alpha} |\cos \theta| \, d\alpha = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} |\cos \theta| \times \sin \theta \, d\theta \, d\phi = 2 \times \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos \theta \times \sin \theta \, d\theta \, d\phi \quad (\text{A2} - 14)$$

Soit :

$$\int_{\alpha} |\cos \theta| \, d\alpha = 4\pi \times \left[\frac{-(\cos \theta)^2}{2} \right]_0^{\pi/2} = 2 * \pi \quad (\text{A2} - 15)$$

En remplaçant l'équation 15 dans 13 :

$$-\frac{1}{4\pi} \times \int_{\alpha} \left. \frac{dK(V, h, \alpha)}{dh} \right|_{h=0} d\alpha = \frac{1}{4} \int_{\delta V} dS = \frac{\delta V}{4} \quad (\text{A2} - 16)$$

La surface spécifique de V, $S_p(V)$, s'obtient [3] :

$$S_p(V) = \frac{\delta V}{mes(V)} = \frac{-\frac{1}{\pi} \times \int_{\alpha} \left. \frac{dK(V, h, \alpha)}{dh} \right|_{h=0} d\alpha}{mes(V)} \quad (\text{A2} - 17)$$

Dans le cas où V est isotrope, $K(V, h, \alpha)$ ne dépend pas de la direction α et l'équation 17 devient (cf. eq. 11) :

$$S_p(V) = \frac{\delta V}{mes(V)} = \frac{-4 \times \left. \frac{dK(V, h, \alpha)}{dh} \right|_{h=0}}{mes(V)} \quad (\text{A2} - 18)$$

si V isotrope

On peut également écrire la surface spécifique en fonction de la projection de la surface de la phase V suivant la direction α (cf. eq. 9) :

$$S_p(V) = \frac{\delta V}{mes(V)} = \frac{2 \times P_\alpha(V)}{mes(V)} \quad (\text{A2} - 19)$$

si V isotrope

Avantage de la méthode par rapport à la sommation directe des faces : le calcul de la surface spécifique suivant cette méthode fait l'hypothèse d'une microstructure isotrope (cf. eq. 3). En revanche, aucune hypothèse n'est émise sur la morphologie des éléments de volume constituant la phase V . Cela signifie que la discrétisation du milieu n'a pas d'influence sur le calcul de la surface spécifique. En effet, le calcul de la surface spécifique (une propriété surfacique) est calculé ici à partir d'une grandeur volumique (le covariogramme géométrique).

En comparaison, la méthode directe de sommation des faces de la surface limite de la phase V dépend fortement de la discrétisation du milieu et entraîne donc un biais dans le calcul de la surface spécifique. Par exemple, la surface d'une sphère représentée par des cubes est égale à $6 \times \pi \times r^2$ avec r le rayon de la sphère. Un facteur correctif $3/2$ doit donc être appliqué pour retrouver la surface correcte de la sphère [4] (cf. Fig. 1). Dans le cas où la microstructure n'est pas représentée par des sphères, le facteur correctif est différent, potentiellement inconnu. Par ailleurs, la méthode du covariogramme géométrique est capable de calculer la valeur correcte de la surface spécifique avec une description moins fine du milieu, ce qui constitue un 2^{ème} avantage pour cette méthode par rapport à la sommation directe (cf. Fig. 1).

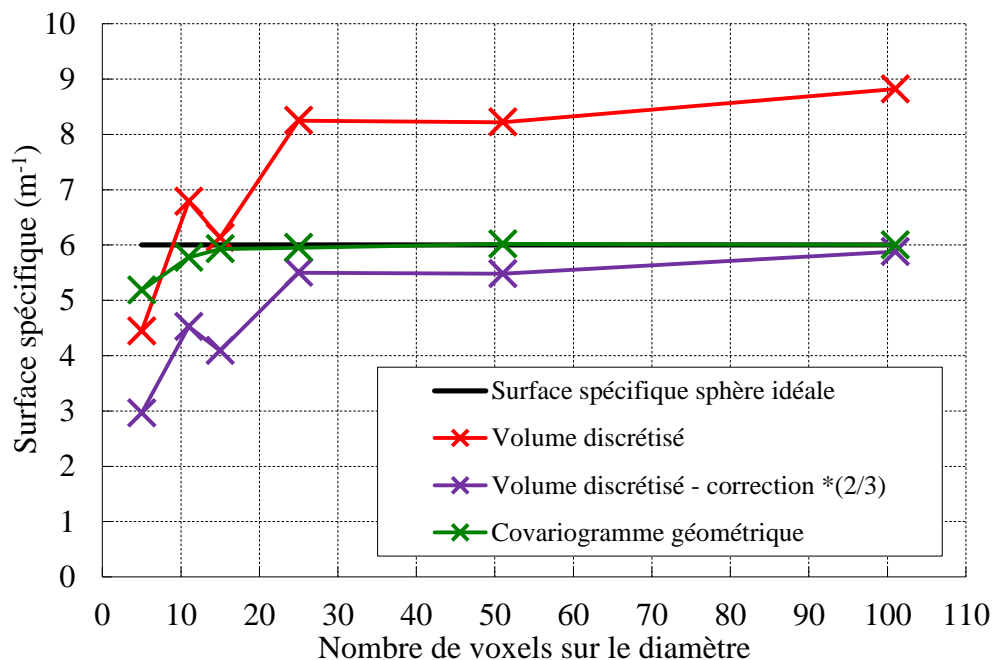


Figure A2-1 : Surface spécifique d'une sphère de diamètre unitaire, discrétisée en voxels cubiques, calculée (i) en sommant les faces de la surface limite (trait rouge), (ii) en appliquant un facteur correctif $3/2$ au calcul précédent (trait violet) et (iii) en utilisant le covariogramme géométrique (trait vert). La valeur exacte de la surface spécifique est tracée en noir.

1.2.2. Vérification de l'isotropie du milieu

Le covariogramme géométrique est une grandeur calculée suivant une direction de l'espace α . Cette propriété est généralement calculée uniquement pour les trois directions de l'espace x , y et z pour des raisons pratiques. On conclut généralement que si les trois courbes calculées suivant ces directions se superposent (i.e. $K(V, h, x) \approx K(V, h, y) \approx K(V, h, z) \forall h$) alors le milieu est isotrope. Néanmoins, il existe des contre-exemples, comme un réseau cubique de sphères tangentes spatialement ordonnées suivant les axes x, y et z (cf. Fig. 4).

Nous allons définir un critère d'isotropie original à partir d'une propriété du covariogramme géométrique. Nous démontrons dans un premier temps que l'intégrale du covariogramme géométrique dans l'espace est égale au volume au carré de la phase étudiée [2], soit :

$$\text{propriété à démontrer : } \int_U K(V, \bar{h}) d\bar{h} = \int_U \int_U k(x) \times k(x + \bar{h}) dx d\bar{h} = \text{mes}(V)^2 \quad (\text{A2} - 20)$$

Cette intégrale signifie que la somme des covariogrammes géométriques calculées sur tous les valeurs possibles de \bar{h} et x contenues dans le domaine U est égale au volume au carré de la phase étudiée. La démonstration s'obtient en intégrant $k(x) * k(x + \bar{h})$ d'abord en \bar{h} puis en x :

$$\int_U k(x) \times k(x + \bar{h}) d\bar{h} = \begin{cases} \int_U k(x + \bar{h}) d\bar{h} & \text{si } x \in V \\ 0 & \text{si } x \notin V \end{cases} \quad (\text{A2} - 21)$$

En effet, quatre cas existent selon que x et $x + \bar{h}$ appartiennent ou n'appartiennent pas à la phase V :

$$\begin{aligned} \text{Si } x \notin V \text{ et } x + \bar{h} \notin V & \text{ alors } k(x) \times k(x + \bar{h}) = 0 \\ \text{Si } x \notin V \text{ et } x + \bar{h} \in V & \text{ alors } k(x) \times k(x + \bar{h}) = 0 \\ \text{Si } x \in V \text{ et } x + \bar{h} \notin V & \text{ alors } k(x) \times k(x + \bar{h}) = k(x + \bar{h}) = 0 \\ \text{Si } x \in V \text{ et } x + \bar{h} \in V & \text{ alors } k(x) \times k(x + \bar{h}) = k(x + \bar{h}) = 1 \end{aligned} \quad (\text{A2} - 22)$$

On applique ensuite le changement de variable suivant $a = x + \bar{h}$ à l'équation 21 :

$$\int_U k(x) \times k(x + \bar{h}) d\bar{h} = \begin{cases} \int_U k(a) da = \text{mes}(V) & \text{si } x \in V \\ 0 & \text{si } x \notin V \end{cases} \quad (\text{A2} - 23)$$

On intègre ensuite suivant x :

$$\int_U \int_U k(x) \times k(x + \bar{h}) d\bar{h} dx = \int_{x \in V} \text{mes}(V) dx + \int_{x \notin V} 0 dx = \text{mes}(V) \times \int_{x \in V} dx = \text{mes}(V)^2 \quad (\text{A2} - 24)$$

Ce qui clôt la démonstration. Cette propriété est maintenant utilisée pour définir un critère d'isotropie original. Pour ce faire, l'équation 20 est écrite en coordonnées sphériques :

$$\int_{\theta=0}^{2\pi} \int_{\phi=0}^{\pi} \int_{h=0}^{\infty} K(V, h, \phi, \theta) \times h^2 \times \sin \phi \, dh \, d\phi \, d\theta = \text{mes}(V)^2 \quad (\text{A2} - 25)$$

Si la microstructure est isotrope, alors :

$$\forall \alpha : 4 \times \pi \times \int_0^{\infty} K(V, h, \alpha) \times h^2 \, dh = \text{mes}(V)^2 \quad (\text{A2} - 26)$$

Par conséquent le critère d'isotropie γ est défini comme tel :

$$\gamma = \frac{4 \times \pi \times \int_0^{\infty} K(V, h, \alpha) \times h^2 \, dh}{\text{mes}(V)^2} \quad (\text{A2} - 27)$$

Si la microstructure est isotrope, alors $\gamma = 1$. Les microstructures étudiées dans le cadre de la thèse présentent toutes une valeur de γ très proche de 1, ce qui est cohérent au vu de leur distribution aléatoire de matière. En revanche, le contre-exemple choisi en début de section (un réseau cubique de sphères tangentes spatialement ordonnées suivant les axes x, y et z , cf. Fig. 4) affiche un critère d'isotropie égale à 1.478 ce qui dénote une forte anisotropie du milieu, non décelée par le calcul simple du covariogramme suivant les trois directions de l'espace.

2. La fonction de covariance

2.1. Définition et méthodes de calcul

Définition : la fonction de covariance $C(V, \bar{h})$ est la probabilité que deux points x et $x + \bar{h}$ soient tous deux inclus dans la phase V :

$$C(V, \bar{h}) = P\{x \in V \cap x + \bar{h} \in V\} = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N k(x) \times k(x + \bar{h}) \quad (\text{A2} - 28)$$

avec $k(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \in V \\ 0 & \text{si } x \notin V \end{cases}$

Avec N le nombre de tirage aléatoire sur x . Notons que la fonction k est la même que celle utilisée pour le covariogramme géométrique (cf. eq. 1).

Méthodes de calcul : deux méthodes existent pour le calcul de la fonction de covariance. La première consiste simplement à réaliser un nombre suffisamment élevé de tirage aléatoire N sur x pour chaque valeur de \bar{h} pour obtenir une valeur stabilisée de $C(V, \bar{h})$. Cette méthode présente l'inconvénient de devoir fixer un critère d'arrêt.

Une deuxième méthode consiste à déterminer la fonction de covariance directement à partir du covariogramme géométrique. En effet, le calcul de l'intersection de la phase V avec son translaté $V_{\bar{h}}$ revient à tester tous les événements $x \in V \cap x + \bar{h} \in V$ (cf. eq. 1). Le nombre de « tirage » est alors le nombre de voxel « testable » dans le domaine U pour \bar{h} . Ce nombre décroît de manière évidente avec h . En effet, la taille du domaine dans lequel l'intersection de V et $V_{\bar{h}}$ est possible diminue avec h (le domaine U étant fini). On note $V(\bar{h})$ le volume de ce domaine. Par conséquent, pour obtenir la fonction de covariance, il suffit de diviser le covariogramme géométrique (la somme du résultat de tous les événements) par $V(\bar{h})$ (le nombre de tirage) [4] :

$$C(V, \bar{h}) = \frac{K(V, \bar{h})}{V(\bar{h})} \quad (\text{A2} - 29)$$

Notons que $V(\bar{h})$ n'est autre que le covariogramme géométrique appliqué au domaine U . On peut alors exprimer la fonction de covariance uniquement avec le covariogramme géométrique :

$$C(V, \bar{h}) = \frac{K(V, \bar{h})}{K(U, \bar{h})} \quad (\text{A2} - 30)$$

La fonction de covariance s'interprète ainsi comme l'équivalent statistique du covariogramme géométrique. Cette méthode de calcul présente l'avantage de ne pas nécessiter un critère numérique d'arrêt. Par ailleurs, la courbe obtenue est moins bruitée que lorsqu'elle est obtenue avec la première méthode (cf. Fig. 2), ce qui facilite son analyse.

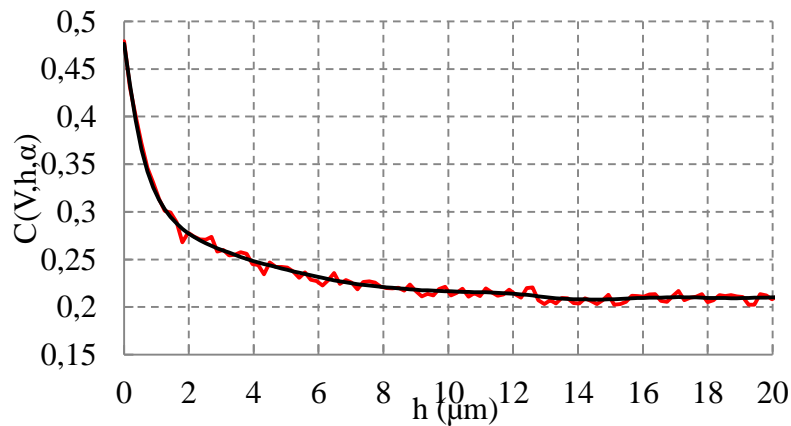


Figure A2-2 : Fonction de covariance calculée sur la phase poreuse du cermet support (i) en réalisant un nombre fini de tirage aléatoires (trait rouge, cf. eq. 28) et (ii) en utilisant le covariogramme géométrique (trait noir, cf. eq. 29).

2.2. Propriétés

La fonction de covariance vérifie plusieurs propriétés immédiates :

$$C(V, \bar{0}) = f(V) \quad (\text{A2} - 31)$$

Avec $f(V)$ la fraction volumique de la phase V dans le domaine U . De même que le covariogramme géométrique, elle est symétrique :

$$C(V, h, \alpha) = C(V, -h, \alpha) = C(V, h, -\alpha) \quad (\text{A2} - 32)$$

2.2.1. Dimension caractéristique du milieu

La fonction de covariance traduit la corrélation entre les deux événements $x \in V$ et $x + \bar{h} \in V$. En effet, l'équation 28 peut s'écrire, en utilisant la formule des probabilités conditionnelles :

$$C(V, \bar{h}) = P\{x + \bar{h} \in V | x \in V\} \times P\{x \in V\} \quad (\text{A2} - 33)$$

Avec $P\{A|B\}$ la probabilité de l'évènement A sachant B vraie. Par conséquent, au-delà d'une distance critique h_c où les événements $x + \bar{h} \in V$ et $x \in V$ ne sont plus corrélés, $P\{x + \bar{h} \in V | x \in V\} = P\{x + \bar{h} \in V\}$, soit [2] :

$$C(V, h, \alpha) = P\{x + \bar{h} \in V\} \times P\{x \in V\} = P\{x \in V\}^2 = f(V)^2 \quad (\text{A2} - 34)$$

pour $h \geq h_c$

Cette distance critique correspond à la dimension caractéristique D des particules dans la phase considérée, comme illustrée schématiquement en Fig. 3 :

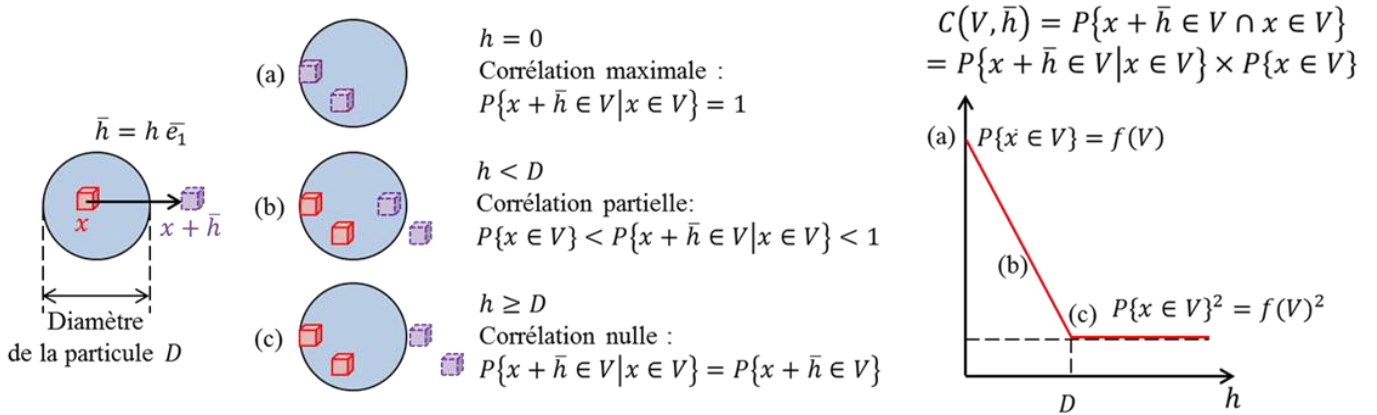


Figure A2-3 : illustration de la fonction de covariance sur un milieu composé de sphères de diamètre D réparties aléatoirement (une seule sphère est représentée sur la figure).

Plus le milieu est constitué de particules de tailles identiques, et plus le changement de pente de la fonction de covariance, indiquant la taille caractéristique des particules, est net. Au contraire, sur un milieu présentant une large distribution de la taille des particules, le changement de pente est progressif. La fonction de covariance donne ainsi un aperçu de la distribution de la taille des particules.

2.2.2. Périodicité du milieu

Dans le cas d'une microstructure présentant une distribution aléatoire de matière, comme c'est le cas dans les matériaux d'électrodes, la fonction de covariance est décroissante (cf. Fig. 2). En revanche, pour une structure périodique, la corrélation entre les événements $x + \bar{h} \in V$ et $x \in V$ est oscillante. Par exemple, pour une structure composée de sphères assemblées suivant un motif cubique (cf. Fig. 4), la fonction de covariance est périodique et ne tends plus vers la fraction volumique au carré (cf. Fig. 5).

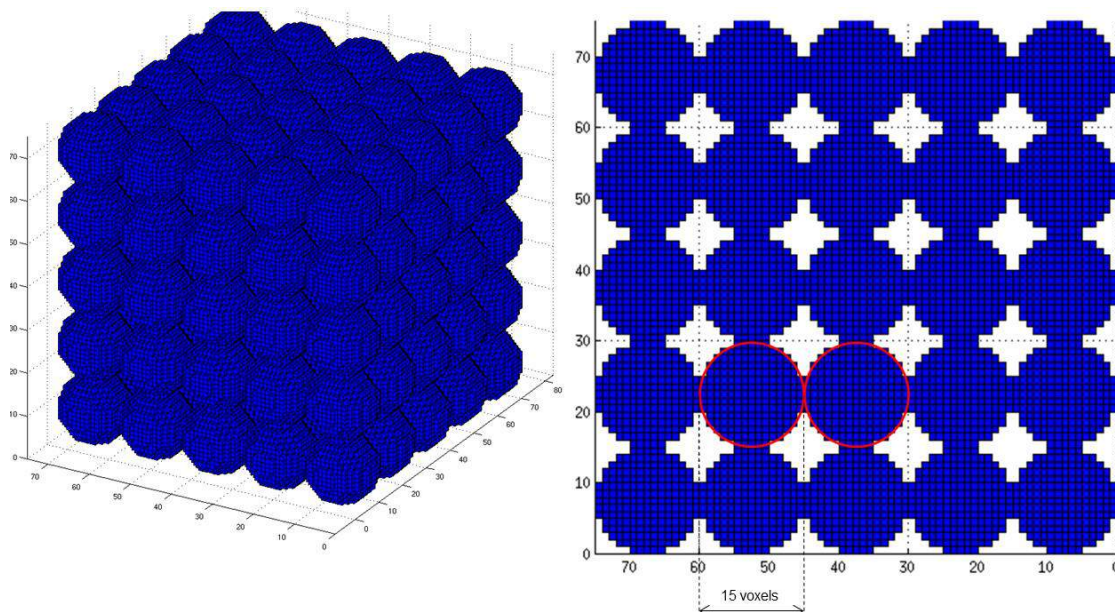


Figure A2-4 : assemblage de sphères en contact tangentielles suivant un motif cubique. Le diamètre des sphères (composé de 15 voxels) est unitaire.

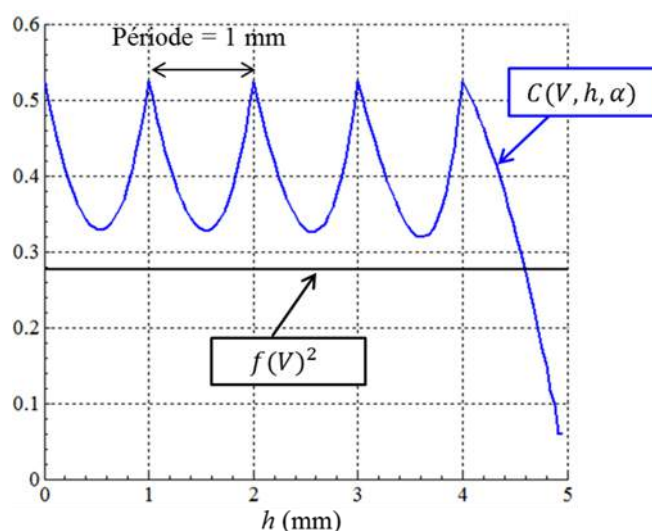


Figure A2-5 : Fonction de covariance tracée en fonction de h (trait bleu) et fraction volumique au carré (trait noir) des sphères affichées en Fig. 4. La période de la fonction de covariance est égale au diamètre des sphères dans cette configuration d'empilement.

3. Bibliographie

- [1] A. Haas, G. Matheron, J. Serra, Morphologie mathématique et granulométries en place, Annales des mines, décembre 1967, XI, pp. 736-753.
- [2] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, D. Jeulin, Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach, International Journal of Solids and Structures, 2003, 40, pp. 3647–3679.
- [3] A. Hass, G. Matheron, J. Serra , Morphologie mathématique et granulométries en place, Annales des Mines de décembre 1967
- [4] [F. Usseglio-Viretta, J. Laurencin, G. Delette, J. Villanova, P. Cloetens, D. Leguillon, Quantitative microstructure characterization of a NieYSZ bi-layer coupled with simulated electrode polarisation, Journal of Power Sources, 2014, 256, pp. 394-403.](#)

ANNEXE 3

Description de la méthode d'homogénéisation du tenseur des rigidités en déformations homogènes

1. NOTATIONS ET REGLE DU CALCUL D'HOMOGENEISATION	211
2. APPROCHE EN CONTRAINTES OU DEFORMATIONS HOMOGENES DANS LE DOMAINE	213
3. APPROCHE EN CONTRAINTES OU DEFORMATIONS HOMOGENES SUR LE CONTOUR DU DOMAINE	213
3.1.1. Formulation de l'hypothèse	213
3.1.2. Démonstration analytique pour le calcul du tenseur des rigidités équivalentes	214
3.1.3. Utilisation de la méthode des déformations homogènes sur le contour du domaine	217
4. BIBLIOGRAPHIE	218

Annexe 3

Description de la méthode d'homogénéisation du tenseur des rigidités en déformations homogènes

Le principe d'un calcul d'homogénéisation consiste à déterminer, à partir de l'analyse d'une microstructure hétérogène, une propriété à l'échelle macroscopique continue du matériau. Dans cette annexe la méthode d'homogénéisation du tenseur des rigidités en déformation homogène sur le contour du domaine (méthode de Hill-Mandel [1-4]) est détaillée analytiquement. Son utilisation concrète est également expliquée. Un complément d'information, en particulier sur les méthodes d'homogénéisation périodique (basées sur les travaux de E. Sanchez-Palencia [5]) peut être trouvée en [6].

1. Notations et règle du calcul d'homogénéisation

Le tableau 1 indique la notation pour les différents termes employés, selon qu'ils sont considérés à l'échelle microscopique (où le matériau est hétérogène) ou à l'échelle macroscopique (où le matériau est considéré homogène et continu).

Tableau A3-1 : Notations à l'échelle microscopique et macroscopique

	Echelle microscopique	Echelle macroscopique
Coordonnées	y	x
Tenseur des contraintes	σ_{ij}	Σ_{ij}
Tenseur des déformations	ε_{ij}	E_{ij}
Tenseur des rigidités	a_{ijkh}	A_{ijkh}
Tenseur des souplesses	s_{ijkh}	S_{ijkh}

Le volume, en tant que domaine, est noté Ω et en tant que scalaire $|\Omega|$. La coordonnée x indique l'emplacement du domaine Ω dans le matériau. La coordonnée y indique l'emplacement de l'élément de volume (le voxel) dans le domaine. Le terme $\partial\Omega$ désigne la frontière du domaine et \bar{n} représente la normale extérieure au domaine. Le champ des déplacements est \bar{u} . Le terme $\delta_{i,j}$ est égale à 1 si $i = j$ et 0 sinon.

Le tenseur des déformations est relié au tenseur des contraintes par le tenseur des rigidités, soit :

$$\sigma_{ij} = a_{ijkh} \varepsilon_{kh} \quad (\text{A3} - 1)$$

$$\Sigma_{ij} = A_{ijkh} E_{kh} \quad (\text{A3} - 2)$$

Les déformations et contraintes à l'échelle macroscopique correspondent à la moyenne des valeurs microscopiques :

$$\Sigma_{ij}(\bar{x}) = \frac{1}{|\Omega|} \times \iiint_{\Omega} \sigma_{ij}(\bar{x}, \bar{y}) dy = \langle \sigma_{ij} \rangle \quad (\text{A3} - \text{C})$$

$$E_{ij}(\bar{x}) = \frac{1}{|\Omega|} \times \iiint_{\Omega} \varepsilon_{ij}(\bar{x}, \bar{y}) dy = \langle \varepsilon_{ij} \rangle \quad (\text{A3} - \text{D})$$

Ces deux équations sont insuffisantes pour résoudre le problème d'homogénéisation, qui nécessite la définition et l'utilisation d'une règle de calcul. Celle-ci est basée sur une approche énergétique. Elle stipule que l'énergie de déformation sur le domaine Ω calculée à partir des champs macroscopiques doit être égale au travail des forces microscopiques sur le contour du domaine $\partial\Omega$, soit :

$$\Sigma_{ij} E_{ij} \times |\Omega| = \iint_{\partial\Omega} \sigma_{ij} n_j u_i \times ds \quad (\text{A3} - 3)$$

En appliquant le théorème de la divergence (cf. eq. 4) sur le deuxième terme, l'équation 3 devient :

$$\iiint_{\Omega} \frac{\partial A_i}{\partial x_i} d\Omega = \iint_{\partial\Omega} A_i n_i ds \quad (\text{A3} - 4)$$

$$\Sigma_{ij} E_{ij} = \frac{1}{|\Omega|} \times \iiint_{\Omega} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dy \text{ ou } \langle \sigma_{ij} \rangle \langle \varepsilon_{ij} \rangle = \langle \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} \rangle \quad (\text{A3} - \text{L})$$

Cette équation correspond au lemme de Hill. Toutes les méthodes d'homogénéisation doivent respecter cette relation. L'établissement d'une méthode d'homogénéisation suit ainsi la procédure suivante :

- i. émettre une hypothèse initiale pour substituer la relation C (ou la relation D) par une nouvelle équation C' (ou D'),
- ii. vérifier que la nouvelle relation C' (resp. D') implique C (resp. D),
- iii. vérifier que le lemme de Hill (cf. eq. L) est respecté,
- iv. calculer les termes A_{ijkh} en utilisant la relation C' (resp. D').

2. Approche en contraintes ou déformations homogènes dans le domaine

Une première approche simple consiste à supposer le tenseur des contraintes ou des déformations constant dans tout le domaine Ω . Ces deux hypothèses vérifient les équations C et D, ainsi que le lemme de Hill (cf. eq. L) de manière immédiate. Il s'agit respectivement des hypothèses de Reuss (la souplesse équivalente est la moyenne des souplesses) et de Voigt (la rigidité équivalente est la moyenne des rigidités) :

Hypothèse de Reuss

$$\sigma_{ij} = \Sigma_{ij} = \text{constant } \forall y \quad \text{et} \quad E_{ij} = \frac{1}{|\Omega|} \times \iiint_{\Omega} \varepsilon_{ij} dy \quad \rightarrow \quad S_{ijkh} = \frac{1}{|\Omega|} \times \iiint_{\Omega} s_{ijkh} dy \quad (\text{A3} - 5)$$

(A3 – C')

Hypothèse de Voigt

$$\varepsilon_{ij} = E_{ij} = \text{constant } \forall y \quad \text{et} \quad \Sigma_{ij} = \frac{1}{|\Omega|} \times \iiint_{\Omega} \sigma_{ij} dy \quad \rightarrow \quad A_{ijkh} = \frac{1}{|\Omega|} \times \iiint_{\Omega} a_{ijkh} dy \quad (\text{A3} - 6)$$

(A3 – D')

Les deux méthodes ne sont pas équivalentes. En effet, les souplesses homogénéisées, obtenues avec l'équation 5, ne sont pas les inverses des rigidités homogénéisées, obtenues avec l'équation 6. Par ailleurs, ces hypothèses ne sont vraies que dans le cas où les phases sont agencées en parallèle (hypothèse de Voigt) ou en série (hypothèse de Reuss) par rapport à l'axe de sollicitation. Elles ne sont donc pas adaptées aux microstructures non ordonnées des électrodes. Une hypothèse C' (ou D') moins forte est donc nécessaire.

3. Approche en contraintes ou déformations homogènes sur le contour du domaine

3.1.1. Formulation de l'hypothèse

Les hypothèses de Voigt et Reuss sont remplacées par des suppositions moins fortes, car appliquées uniquement sur le contour du domaine $\partial\Omega$ et non dans le domaine entier Ω . Deux approches existent basées sur les travaux de Hill et Mandel [1-4] : une approche en contrainte homogène sur $\partial\Omega$ (acronyme anglais SUBC pour Static Uniform Boundary Conditions) et une approche en déformations homogènes sur $\partial\Omega$ (acronyme anglais KUBC pour Kinematic Uniform Boundary Conditions) :

$$\begin{array}{l} \text{Approche en contraintes} \\ \text{homogène sur } \partial\Omega \text{ (SUBC)} \end{array} \quad \sigma_{ij} n_j = \Sigma_{ij} n_j \text{ sur } \partial\Omega \quad (\text{A3} - \text{C}'')$$

$$\begin{array}{l} \text{Approche en déformations} \\ \text{homogène sur } \partial\Omega \text{ (KUBC)} \end{array} \quad u_i = E_{ij} y_j \text{ sur } \partial\Omega \quad (\text{A3} - \text{D}'')$$

De même que pour la méthode précédente, ces deux approches ne sont pas équivalentes. Du fait de la porosité ouverte des électrodes, il n'est pas pertinent d'appliquer

une contrainte sur tout le pourtour. Par conséquent, seule l'approche en déformations homogène est décrite ci-après.

3.1.2. Démonstration analytique pour le calcul du tenseur des rigidités équivalentes

La démonstration suit la procédure en trois points présentée à la fin du premier paragraphe.

- Dans un premier temps, nous démontrons que l'hypothèse utilisée (cf. eq. D'') vérifie que les déformations à l'échelle macroscopique correspondent à la moyenne des valeurs microscopiques (cf. eq. D) :

L'équation des compatibilités des déformations (cf. eq. 7) est intégrée sur le domaine Ω :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{\partial u_i}{\partial y_j} + \frac{\partial u_j}{\partial y_i} \right) \quad (\text{A3} - 7)$$

$$\iiint_{\Omega} \varepsilon_{ij} dy = \frac{1}{2} \times \iiint_{\Omega} \left(\frac{\partial u_i}{\partial y_j} + \frac{\partial u_j}{\partial y_i} \right) dy \quad (\text{A3} - 8)$$

Puis, le théorème du gradient (cf. eq. 5) est appliqué :

$$\iiint_{\Omega} \frac{\partial A_i}{\partial x_j} d\Omega = \iint_{\partial\Omega} A_i n_j ds \quad (\text{A3} - 9)$$

$$\iiint_{\Omega} \varepsilon_{ij} dy = \frac{1}{2} \times \iint_{\partial\Omega} (u_i n_j + u_j n_i) ds \quad (\text{A3} - 10)$$

L'équation D'' est utilisée. Les déformations constantes sur $\partial\Omega$ sont sortis de l'intégrale :

$$\iiint_{\Omega} \varepsilon_{ij} dy = \frac{E_{ik}}{2} \times \iint_{\partial\Omega} y_k n_j ds + \frac{E_{jk}}{2} \times \iint_{\partial\Omega} y_k n_i ds \quad (\text{A3} - 11)$$

Le théorème du gradient est de nouveau appliqué :

$$\iiint_{\Omega} \varepsilon_{ij} dy = \frac{E_{ik}}{2} \times \iiint_{\Omega} \frac{\partial y_k}{\partial y_j} dy + \frac{E_{jk}}{2} \times \iiint_{\Omega} \frac{\partial y_k}{\partial y_i} dy \quad (\text{A3} - 12)$$

Finalement, les dérivées partielles se simplifient $\left(\frac{\partial y_i}{\partial y_j} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \right)$, et l'équation D est retrouvée.

- Dans un deuxième temps, nous démontrons que le lemme de Hill (cf. eq. L) est vérifiée en utilisant les équations D'' et C :

Le théorème de la divergence est appliqué au second membre de l'équation L :

$$\iiint_{\Omega} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dy = \iint_{\partial\Omega} \sigma_{ij} n_j u_i ds \quad (A3 - 13)$$

Nous utilisons D'' :

$$\iiint_{\Omega} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dy = \iint_{\partial\Omega} \sigma_{ij} E_{ik} y_k \times n_j ds \quad (A3 - 14)$$

Le théorème de la divergence est de nouveau appelé:

$$\iiint_{\Omega} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dy = \iiint_{\Omega} \frac{\partial(\sigma_{ij} E_{ik} y_k)}{\partial y_j} dy \quad (A3 - 15)$$

Les déformations macroscopiques E_{ik} sont constantes dans le domaine Ω (cf. eq. D) et peuvent donc être sorties de la dérivée. Les dérivées partielles se simplifient $\left(\frac{\partial y_i}{\partial y_j} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \text{ et } \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial y_j} = 0\right)$, soit :

$$\iiint_{\Omega} \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dy = \iiint_{\Omega} \left(E_{ik} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial y_j} y_k + E_{ik} \frac{\partial y_k}{\partial y_j} \sigma_{ij} \right) dy = \iiint_{\Omega} E_{ik} \delta_{k,j} \sigma_{ij} dy = E_{ij} \iiint_{\Omega} \sigma_{ij} dy \quad (A3 - 16)$$

Enfin, nous utilisons l'équation C pour faire apparaître le terme $|\Omega| \times \Sigma_{ij}$ ce qui clôt la démonstration.

- Finalement, il nous faut calculer les termes A_{ijkh} en utilisant la relation D'' :

Pour les besoin du calcul, nous utilisons la formulation variationnelle du problème de l'élasticité linéaire. Celle-ci indique que la variation de travail des efforts internes sous l'action du champ cinématiquement admissible \bar{V} est équilibrée par la variation des travaux des forces de contact $H_i = \sigma_{ij} n_j$, soit :

$$\iint_{\partial\tau} H_i V_i ds = \iiint_{\Omega} a_{ijkh} \varepsilon_{kh}(\bar{V}) \varepsilon_{ij}(\bar{u}) dy \quad \forall \bar{V} \in \bar{V}_0 \quad (A3 - 17)$$

Avec \bar{V}_0 l'espace des champ cinématiquement admissible
et \bar{u} le champ solution réel

L'espace des champs cinématiquement admissible \bar{V}_0 est défini comme l'ensemble des champs de vecteurs réguliers qui vérifient les conditions aux limites en déplacement. La résolution d'un problème mécanique peut se résoudre en cherchant le champ solution \bar{u} parmi les champs cinématiquement admissibles qui vérifie l'équation précédente. Dans notre cas, il n'y a pas de forces de contact, par conséquent l'équation 17 se simplifie :

$$\iiint_{\Omega} a_{ijkh} \varepsilon_{kh}(\bar{V}) \varepsilon_{ij}(\bar{u}) dy = 0 \quad \forall \bar{V} \in \bar{V}_0 \quad (\text{A3} - 18)$$

Pour la suite du calcul, nous introduisons une fonction \bar{w} tel que :

$$w_i = u_i - E_{ij} y_j \quad (\text{A3} - 19)$$

L'équation des compatibilités des déformations appliquée au déplacement \bar{w} donne la relation :

$$\varepsilon_{ij}(\bar{w}) = \varepsilon_{ij}(\bar{u}) - E_{ij} \quad (\text{A3} - 20)$$

Ce que nous utilisons dans l'équation 18 :

$$\iiint_{\Omega} a_{ijkh} \varepsilon_{kh}(\bar{V}) \varepsilon_{ij}(\bar{w}) dy = -E_{pq} \iiint_{\Omega} a_{pqkh} \varepsilon_{kh}(\bar{V}) dy \quad \forall \bar{V} \in \bar{V}_0 \quad (\text{A3} - 21)$$

On note \bar{w}^{pq} le champ solution pour un chargement sur le contour $E_{pq} y_q$. On le décompose en deux termes :

$$\bar{w}^{pq}(\bar{x}, \bar{y}) = E_{pq}(\bar{x}) \bar{\chi}^{pq}(\bar{y}) \quad (\text{A3} - 22)$$

On rappelle que les déformations macroscopiques E_{pq} sont constantes dans le domaine Ω (cf. eq. D). Le champ déplacement $\bar{\chi}^{pq}(\bar{y})$, introduit par l'équation précédente, ne dépend que des coordonnées microscopiques. Depuis les équations 20 et 22 on en déduit :

$$\varepsilon_{ij}(\bar{u}) = E_{pq} \varepsilon_{ij}(\bar{\chi}^{pq}) + E_{ij} \quad (\text{A3} - 23)$$

En appliquant l'équation 20 :

$$\varepsilon_{ij}(\bar{w}^{pq}) = E_{pq} \varepsilon_{ij}(\bar{\chi}^{pq}) \quad (\text{A3} - 24)$$

L'approche variationnelle s'écrit alors :

$$\iiint_{\Omega} a_{ijkh} \varepsilon_{kh}(\bar{V}) \varepsilon_{ij}(\bar{\chi}^{pq}) dy = - \iiint_{\Omega} a_{pqkh} \varepsilon_{kh}(\bar{V}) dy \quad \forall \bar{V} \in \bar{V}_0 \quad (\text{A3} - 25)$$

Il reste à déterminer le champ $\bar{\chi}^{pq}$ parmi les champs cinématiquement admissibles \bar{V}_0 vérifiant la relation précédente. Ces champs sont obtenus par un calcul élément finis. L'équation D'' sert à fixer les conditions du calcul : un déplacement $E_{pq} y_q$ est appliqué sur le pourtour du domaine. Le champ solution \bar{u}^{pq} est ensuite calculé ainsi que les déformations microscopiques $\varepsilon_{kh}(\bar{u}^{pq})$. Nous utilisons la loi de comportement microscopique (cf. eq. 1) dans l'équation C :

$$\Sigma_{ij} = \frac{1}{|\Omega|} \times \iiint_{\Omega} a_{ijkh} \varepsilon_{kh}(\bar{u}^{pq}) dy \quad (\text{A3} - 26)$$

Le terme \bar{w}^{pq} est introduit avec l'équation 20 :

$$\Sigma_{ij} = \frac{1}{|\Omega|} \iiint_{\Omega} a_{ijkh} \varepsilon_{kh}(\bar{w}^{pq}) dy + \frac{1}{|\Omega|} \iiint_{\Omega} a_{ijkh} E_{kh} dy \quad (A3 - 27)$$

Le terme $\bar{\chi}^{pq}$ est introduit avec la relation 24 :

$$\Sigma_{ij} = \frac{1}{|\Omega|} \iiint_{\Omega} a_{ijkh} \varepsilon_{kh}(\bar{\chi}^{pq}) E_{pq} dy + \frac{1}{|\Omega|} \iiint_{\Omega} a_{ijkh} E_{kh} dy \quad (A3 - 28)$$

Les déformations macroscopiques E_{pq} sont constantes dans le domaine Ω (cf. eq. D) et peuvent être sortie de la dérivée :

$$\Sigma_{pq} = \left[\frac{1}{|\Omega|} \iiint_{\Omega} a_{ijkh} \varepsilon_{kh}(\bar{\chi}^{pq}) dy + \frac{1}{|\Omega|} \iiint_{\Omega} a_{ijpq} dy \right] \times E_{pq} \quad (A3 - 29)$$

Soit l'expression du tenseur des rigidités équivalent :

$$A_{ijpq} = \frac{1}{|\Omega|} \iiint_{\Omega} a_{ijkh} \varepsilon_{kh}(\bar{\chi}^{pq}) dy + \frac{1}{|\Omega|} \iiint_{\Omega} a_{ijpq} dy \quad (A3 - 30)$$

Le deuxième terme de la somme correspond à la moyenne des rigidités. Le premier terme est donc un facteur correctif ajouté au résultat d'une simple loi des mélanges sur les rigidités.

3.1.3. Utilisation de la méthode des déformations homogènes sur le contour du domaine

A chaque chargement $E_{pq} y_q$, le champ solution des déplacements \bar{u}^{pq} est calculé par la méthode des éléments finis. Le champ \bar{w}^{pq} est déduit de l'équation 19, puis le champ $\bar{\chi}^{pq}$ de l'équation 22. Le champ des déformations $\varepsilon_{kh}(\bar{\chi}^{pq})$ est ensuite calculé pour le champ de déplacement $\bar{\chi}^{pq}$. Les termes $A_{ijpq} \forall i, j$ sont ensuite calculés avec l'équation 30. Six chargements (et donc 6 calculs indépendants) sont nécessaires pour déterminer tous les termes du tenseur symétrique A_{ijpq} . La figure 1 illustre les différents chargements appliqués.

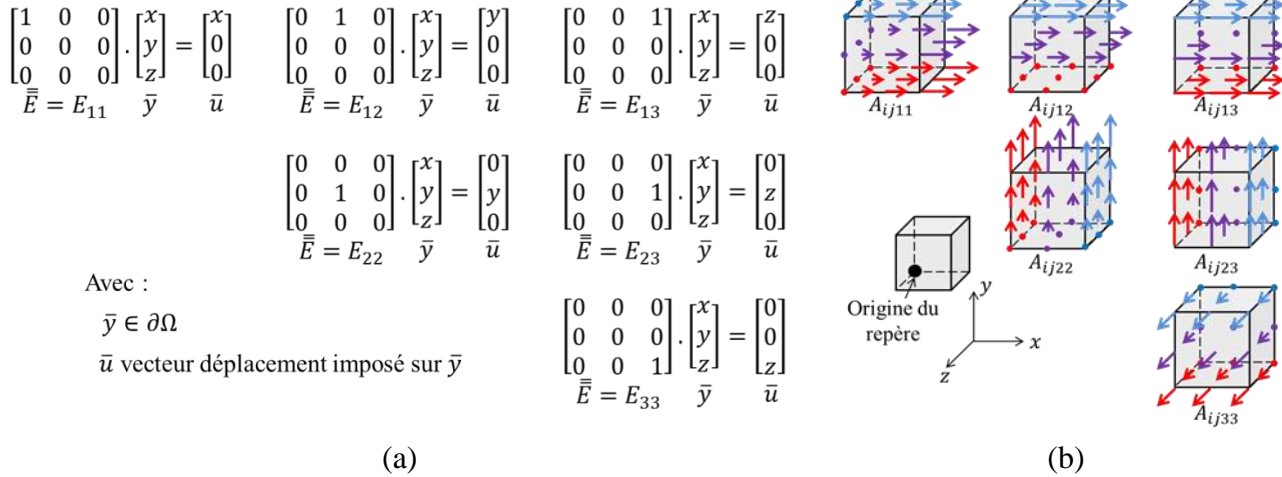


Figure A3-1 : Illustration des différents chargements nécessaires au calcul du tenseur des rigidités équivalent A_{ijpq} avec l'approche en déformations homogènes sur le pourtour $\partial\Omega$ du domaine Ω . Le terme \bar{y} correspond à la coordonnée microscopique à l'intérieur du domaine (cf. tableau 1). Ses trois composantes sont notées x, y et z , les axes du repère dans le domaine sont également notés x, y et z (attention, ici x ne correspond donc pas à la coordonnée macroscopique).

(a) Les 6 chargements imposés $u_p = E_{pq}y_q$ sur $\partial\Omega$, écrits sous une forme matricielle, nécessaires pour déterminer tous les termes du tenseur des rigidités équivalent A_{ijpq} . La notation $\bar{\bar{E}} = E_{ij}$ indique que tous les termes de $\bar{\bar{E}}$ sont nuls, sauf $E_{ij} = 1$.

(b) Illustration des 6 champs de déplacements imposés sur $\partial\Omega$. Le cube gris représente le domaine Ω .

Les vecteurs représentent les déplacements imposés sur $\partial\Omega$, leur longueur indique l'intensité du déplacement. Chacun de ces chargements permet de calculer le terme $A_{ijkh}, \forall i, j$ noté en dessous.

Par exemple, pour $\bar{\bar{E}} = E_{12}$, le déplacement imposé sur la frontière du domaine est égale à $[y \ 0 \ 0]$ (cf. Fig. 1a). Il est donc orienté suivant l'axe x , et est égale à la coordonnée y du point d'application (cf. Fig. 1b). Les termes $A_{ij12}, \forall i, j$ sont ensuite déduits du calcul.

4. Bibliographie

- [1] R. Hill, Elastic properties of reinforced solids : some theoretical principles, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1963, 11, pp. 357-372.
- [2] R. Hill, A self consistent mechanics of composite materials, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1965, 13, pp. 213-222.
- [3] R. Hill, On constitutive Macro-Variables for Heterogeneous Solids at Finite Strain, Proceedings of The Royal Society, London, 1972, A11 Vol. 326 No. 1565, pp. 131-147.
- [4] J. Mandel, Cours de mécanique des milieux continus, Gauthier Villars, 1966.
- [5] E. Sanchez-Palencia, Comportements local et microscopique d'un type de milieu physique hétérogène, International Journal of Engineering Science, 1974, 12 (4), pp. 331-351.
- [6] D. Leguillon, Cours sur l'homogénéisation, Université Pierre et Marie Curie.

ANNEXE 4

Confrontation entre les modèles thermomécaniques analytique et numérique. Estimation de l'erreur sur les gradients thermiques

1. COMPARAISON ENTRE LES MODELES THERMOMECHANQUES ANALYTIQUE ET NUMERIQUE.....	220
2. ESTIMATION DE L'ERREUR EN PRESENCE DE GRADIENTS THERMIQUES	222
2.1. Gradient thermique linéaire	223
2.2. Gradient thermique symétrique	224
3. DOMAINE DE VALIDITE DES DIFFERENTS MODELES ET RECOMMANDATIONS D'UTILISATION	227

Annexe 4

Confrontation entre les modèles thermomécaniques analytique et numérique. Estimation de l'erreur sur les gradients thermiques.

Le modèle analytique repose sur une description simplifiée du SRU par rapport à son homologue numérique (cf. § II-3.4). La première partie de cette annexe est consacrée à confronter les résultats des deux modèles afin de valider les simplifications appliquées au modèle analytique. Le modèle numérique bidimensionnelle emploie l'hypothèse des déformations planes généralisées (cf. § II-3.3.3). Cette représentation n'est pas adaptée au calcul de l'état de contrainte du SRU lorsqu'il est soumis à un gradient thermique non linéaire. L'erreur ainsi générée est estimée sur la base d'un calcul 2D et 3D sur un SRU simplifiée en deuxième partie de cette annexe. Enfin, des recommandations sur le choix du modèle, en fonctions des conditions de calcul, sont proposées en dernière partie.

1. Comparaison entre les modèles thermomécaniques analytique et numérique

Le modèle numérique est décrit dans le chapitre II (cf. § II-3.1 à 3.3). Le modèle analytique, introduit au § II-3.4, et détaillé en annexe 5. Les contraintes calculées par les deux modèles au centre des couches de la cellule sont affichées dans le tableau 1 dans le cas de référence. Une très bonne concordance est constatée entre les deux modèles, ce qui valide par conséquent les simplifications et hypothèses appliquées au modèle analytique.

Pour le cas spécifique où l'interface entre la cellule et l'interconnecteur inférieure est non liée, une modification des modèles numérique (cf. § II-3.3.3) et analytique (cf. II-3.4) a été proposée afin de tenir compte d'une déformation non continue sur toutes les couches du SRU. De même que pour le cas de référence, des résultats similaires ont été obtenues entre les deux modèles. Par exemple, dans cette configuration, la variation de contrainte due à un

demi-cycle thermique dans le cermet support est de -52.2 MPa et -56.5 MPa respectivement pour le modèle numérique et analytique.

Tableau A4-1 : Confrontation entre les résultats des modèles numérique et analytique sur l'état de contrainte, calculé dans les couches de la cellule sur l'axe de symétrie du SRU. Les paramètres du calcul sont ceux du cas de référence (cf. § V-1 et annexe 7).

Etape	Nature du calcul et composante calculée	Variation de l'état de contrainte induite par chaque étape dans les couches de la cellule (MPa)			
		CS	CFC	Electrolyte	Electrode à oxygène
Refroidissement depuis la température de mise en forme à celle du four en fonctionnement	Analytique				
	$\Delta\sigma_{xx} = \Delta\sigma_{zz}$	3.2	8.3	-189.7	-27.7
	Numérique $\Delta\sigma_{xx}$	3.2	8.2	-189.8	-27.7
	$\Delta\sigma_{zz}$	3.5	9.1	-189.1	-27.4
Réduction du cermet à 800 °C ^a	Analytique				
	$\Delta\sigma_{xx} = \Delta\sigma_{zz}$	-1.8	-4.2	0	0
	Numérique $\Delta\sigma_{xx}$	-1.7	-3.8	0.6	0.2
	$\Delta\sigma_{zz}$	-1.9	-4.1	0.8	0.2
Fluage du cermet à 800 °C ^b	Analytique				
	$\Delta\sigma_{xx} = \Delta\sigma_{zz}$	-1.4	-4.1	0	0
	Numérique $\Delta\sigma_{xx}$	-1.2	-4.3	0.6	0.2
	$\Delta\sigma_{zz}$	-1.3	-4.8	0.8	-0.2
Demi-cycle thermique 800 → 20 °C (Etat de contrainte et déformation initiale nul) ^c	Analytique				
	$\Delta\sigma_{xx} = \Delta\sigma_{zz}$	-75.7	-179.3	-826.8	-118.3
	Numérique $\Delta\sigma_{xx}$	-72.6	-174.7	-816.1	-115.1
	$\Delta\sigma_{zz}$	-70.4	-168.9	-804.0	-112.7
Demi-cycle thermique 800 → 20 °C (Etat de contrainte et déformation initiale après fluage du cermet) ^c	Analytique				
	$\Delta\sigma_{xx} = \Delta\sigma_{zz}$	-75.6	-179.3	-904.8	-113.8
	Numérique $\Delta\sigma_{xx}$	-72.6	-175.2	-895.3	-110.9
	$\Delta\sigma_{zz}$	-70.5	-169.5	-883.1	-108.5
Variation du coefficient de dilatation thermique de l'électrode à hydrogène à 800 °C ^d	Analytique				
	$\Delta\sigma_{xx} = \Delta\sigma_{zz}$	12.2	36.9	-3.0	-1.0
	Numérique $\Delta\sigma_{xx}$	11.6	35.1	-6.18	-2.0
	$\Delta\sigma_{zz}$	11.4	34.3	-7.37	-2.4

^a La réduction du cermet, réalisée à température constante, est calculée dans le modèle analytique en supposant une déformation totale constante (le déplacement de la cellule est bloqué par les interconnecteurs épais), soit : $\Delta\sigma_i^{NiO \rightarrow Ni} = \Delta E_i^{eff} \times \varepsilon_i^{el\ plan, T_{mise\ en\ forme} \rightarrow T_{four}}$ avec $\varepsilon_i^{el\ plan, T_{mise\ en\ forme} \rightarrow T_{four}}$ la déformation élastique de la couche i due au refroidissement initial depuis la température de mise en forme à la température du four et ΔE_i^{eff} la variation du module de

Young effectif de la couche.

^b Pour le calcul analytique, la déformation totale du SRU est supposée constante (due aux interconnecteurs épais et rigide) et la relaxation des contraintes dans l'électrode à hydrogène complète (pour un temps longs de fluage). Pour le calcul numérique, le temps de fluage est de 1000 heures.

^c Selon que l'état de contrainte et de déformation élastique soit nul ou non nul, la variation de l'état de contrainte est différente pour les matériaux dont le module de Young dépend de la température. En effet : $\overline{\sigma_2} - \overline{\sigma_1} = \overline{\varepsilon_2} \cdot \overline{E_2} - \overline{\varepsilon_1} \cdot \overline{E_1}$ n'est égale à $(\overline{\varepsilon_2} - \overline{\varepsilon_1}) \cdot \overline{E_2}$ que si $\overline{E_1} = \overline{E_2}$ (i.e. si le tenseur des rigidités est indépendant de la température). Les indices 1 et 2 correspondent aux états initial et final.

^d L'impact de la variation du coefficient de dilatation thermique $\Delta\alpha$ du cermet, due aux cycles thermiques, est calculé dans le modèle analytique en appliquant un chargement thermique fictif δT . Pour ce faire, les coefficients de dilatation thermiques des matériaux du SRU sont pris nulles, à l'exception de ceux de la couche fonctionnelle cathodique et du cermet support pour lesquels ils sont égaux à $\Delta\alpha \times (T_{four} - T_{mise\ en\ forme})/\delta T$.

Dans le chapitre V, certains états de contraintes à la température ambiante ont été calculés avec le modèle analytique. Pour ces calculs, l'historique du chargement des matériaux (en particulier le fluage antérieur du cermet) est pris en compte. Pour ce faire, la déformation élastique initiale des matériaux de la cellule, calculée à la fin de l'étape du fluage du cermet avec le modèle numérique, est rajoutée à la déformation élastique calculée par le modèle analytique à la température ambiante. Les résultats obtenus sont très proche de ceux du modèle numérique et valide cette méthode (cf. tableau 1).

Notons qu'il est possible de calculer l'état de contrainte à la fin d'un temps long de fluage uniquement avec le modèle analytique. En effet, le modèle analytique nous indique que la déformation totale du SRU est pilotée par la déformation thermique des interconnecteurs épais et rigide (cf. Fig. V-2). Ce résultat permet de considérer que le fluage du cermet, réalisé à température constante, ne modifie pas la déformation totale du SRU. Par conséquent, à l'issue d'un temps long de fluage, on peut raisonnablement assumer que la déformation élastique est nulle dans l'électrode à hydrogène, et inchangée dans l'électrolyte et l'électrode à oxygène. Encore une fois, les résultats obtenus sont très proches de ceux du modèle numérique (cf. tableau 1). De la sorte, l'état de contrainte au centre de la cellule peut être calculé avec le modèle analytique pour toutes les étapes du cycle de vie de l'EVHT considérées dans ce travail (cf. Fig. II-19).

2. Estimation de l'erreur en présence de gradients thermiques

Dans le cas de référence, une unique valeur sur le plan (x, y) est calculée dans le modèle numérique pour chacun des degrés de liberté liés à la déformation hors plan. Ceux-ci sont au nombre de trois : le déplacement hors plan U_z , la rotation d'axe x R_x et la rotation d'axe y R_y (cf. § II-3.3.3). Afin d'estimer la pertinence d'une telle représentation, un calcul 2D et un calcul 3D sont réalisés sur un SRU simplifié. Celui-ci est représenté sous la forme d'un matériau multicouche élastique, de géométrie identique à un parallélépipède rectangle.

La cellule, constituée de ses quatre couches, et les interconnecteurs métalliques sont modélisés. Leurs coefficients thermoélastiques sont ceux du cas de référence. Les dimensions du SRU simplifiée sont de $100 \times 100 \text{ mm}^2$ pour la longueur (axe x) et la profondeur (axe z , hors plan en 2D). Les épaisseurs (axe y) correspondent à celles des matériaux du SRU (cf. annexe 7). Les conditions aux limites sont identiques à celles appliquées au modèle numérique décrit au chapitre II (cf. Fig. II-17) : le déplacement U_y est imposée nul en $y = 0$ et identique en $y = y_{max}$ (i.e. planéité imposée). Le déplacement U_x d'un point est fixé pour prévenir le mouvement d'ensemble.

2.1. Gradient thermique linéaire

Un champ de température linéaire suivant la longueur est appliquée au SRU simplifié. La température est fixée à 1000°C à $x = -50 \text{ mm}$ et égale à 900°C à $x = 50 \text{ mm}$, soit un gradient de température absolu de 10°C.cm^{-1} . Les champs de contraintes calculés dans l'électrolyte avec le modèle 3D sont affichés en Fig. 1 :

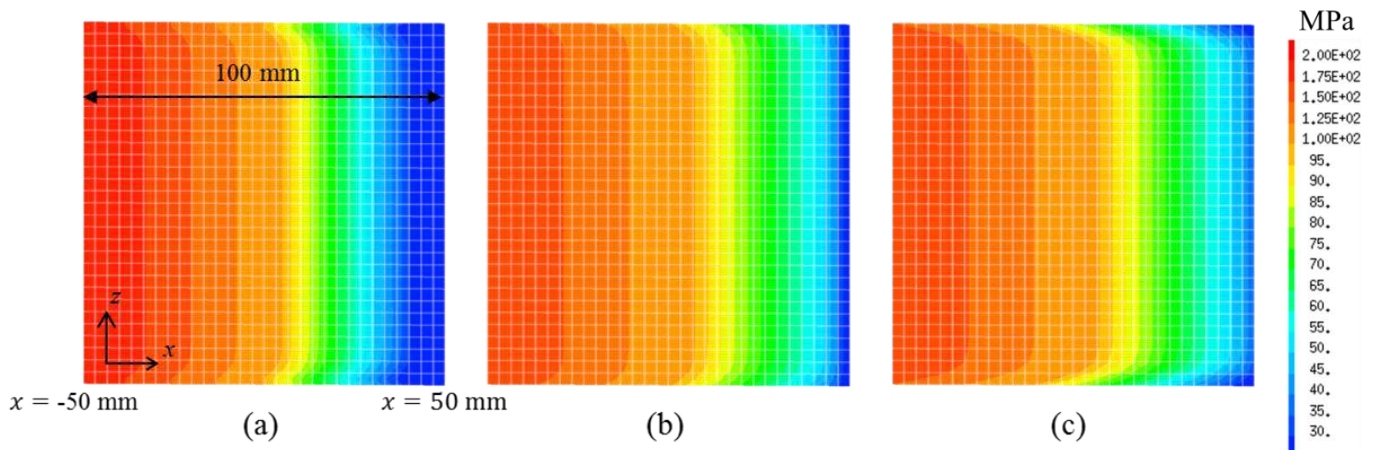


Figure A4-1 : (a) contraintes équivalentes de Von Mises, (b) contraintes longitudinales σ_{xx} et (c) contraintes σ_{zz} affichées dans le plan normal aux interfaces (x, z), au centre de l'électrolyte. La température est fixée à 1000°C à $x = -50 \text{ mm}$ et égale à 900°C à $x = 50 \text{ mm}$.

Le champ de contrainte calculée pour un gradient de température linéaire est indépendant de la profondeur z , hors effets de bords (cf. Fig. 1). L'état de contrainte est donc bidimensionnel. Par ailleurs l'état de contrainte est équi-biaxial : $\sigma_{xx} = \sigma_{zz}$. Les contraintes calculées avec le modèle 2D du SRU simplifié sont strictement identiques à celles obtenues avec le modèle 3D au centre de l'axe z (cf. Fig. 2). Ce résultat est attendu puisque la linéarité du profil de température implique qu'une valeur unique du degré de liberté R_y est suffisante pour représenter la déformée du matériau (le degré de liberté R_y du calcul 2D est égale à 2×10^{-2} radians). Aucune erreur n'est donc commise dans ces conditions de calcul avec un modèle bidimensionnel utilisant l'hypothèse des déformations planes généralisées.

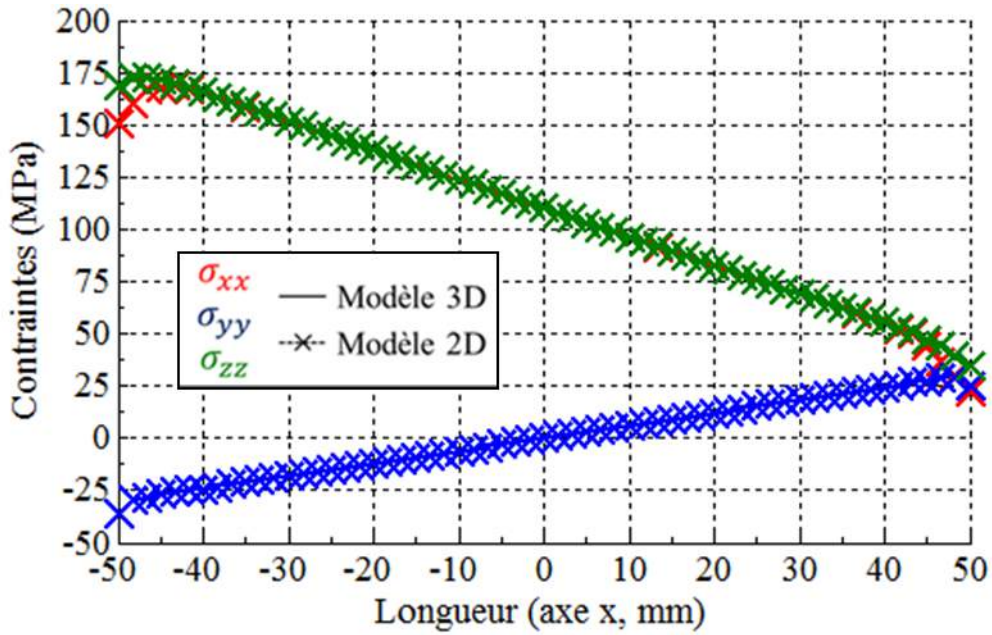


Figure A4-2 : Contraintes calculées au milieu de l'électrolyte suivant sa longueur, avec le modèle 2D et le modèle 3D simplifié du SRU, pour un gradient de température linéaire. La température fixée est de 1000 °C en $x = -50$ mm et de 900°C en $x = 50$ mm. L'état de contrainte et de déformation initial est nul.

2.2. Gradient thermique symétrique

Un champ de température symétrique est appliqué au SRU simplifié. La température fixée est de 937.5 °C au centre ($x = 0$ mm) et de 900 °C aux extrémités ($x = -50$ et $x = +50$ mm). Cela correspond à un gradient de température absolu égale à $7.5 \text{ °C} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette valeur a été choisie car elle proche du gradient absolu moyen $\langle \left| \frac{\partial T}{\partial x} \right| \rangle$ maximal calculé par le modèle thermoélectrochimique en Fig. IV-10 b. Il s'agit donc du cas de calcul le plus défavorable. Les champs de contraintes calculés dans l'électrolyte avec le modèle 3D sont affichés en Fig. 3 :

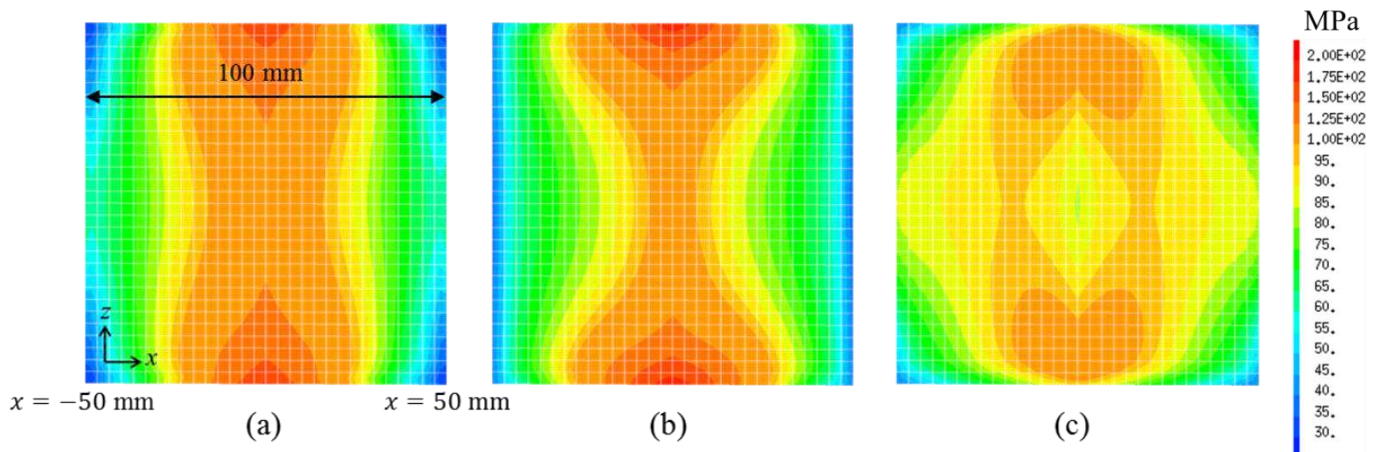


Figure A4-3 : (a) contraintes équivalentes de Von Mises, (b) contraintes longitudinales σ_{xx} et (c)

contraintes σ_{zz} affichée dans le plan normal aux interfaces (x, z), au centre de l'électrolyte. La température fixée est de 937.5 °C au centre ($x = 0$ mm) est de et 900°C aux extrémités ($x = -50$ et + 50 mm).

Contrairement au cas de calcul précédent, le champ de contrainte calculé en présence d'un gradient de température symétrique dépend de la profondeur z et n'est pas équi-biaxial (cf. Fig. 3). Une représentation bidimensionnelle du problème est donc insuffisante pour décrire correctement l'état de contrainte. Notons qu'en raison de la symétrie du profil de température, la valeur, unique, du degré de liberté R_y du calcul 2D est calculée quasi-nul (2×10^{-18} radians). Cela signifie que la normale du plan (x, y) dans le modèle 2D est maintenu fixe, ce qui n'est pas le cas dans le calcul 3D. Par conséquent une erreur est générée dans le calcul 2D (cf. Fig. 4). La contrainte longitudinale σ_{xx} est surestimée. L'erreur maximale sur la contrainte σ_{xx} est de 15.6 % au centre du SRU et tends à diminuer jusqu'à devenir négligeable sur l'extrémité (cf. Fig. 5, courbe orange). L'évolution est différente pour la contrainte hors plan σ_{zz} . Celle-ci, sous-estimée au centre, est surestimée dans des proportions semblables à l'extrémité du matériau. Enfin, aucune différence significative n'apparaît sur la contrainte normale aux interfaces σ_{yy} .

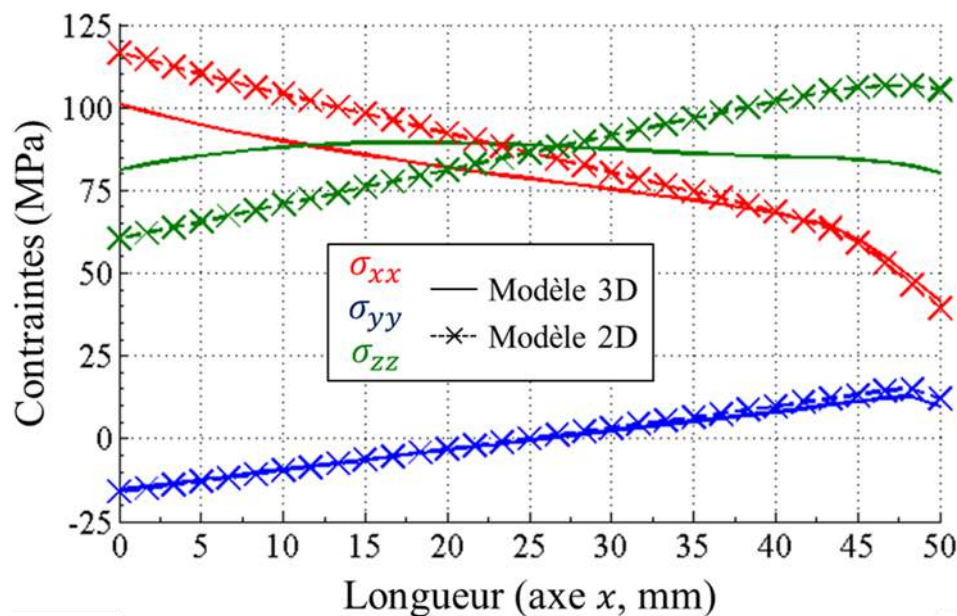


Figure A4-4 : Contraintes calculées au milieu de l'électrolyte suivant sa longueur, avec le modèle 2D et le modèle 3D simplifié du SRU, pour un gradient de température symétrique. La température fixée est de 937.5 °C au centre ($x = 0$ mm) est de et 900°C aux extrémités ($x = -50$ et + 50 mm). Le profil de température symétrique, linéaire par partie. L'état de contrainte et de déformation initial est nul.

L'erreur relative sur les contraintes σ_{xx} et σ_{zz} est affichée sur la figure 5 en fonction de plusieurs gradients thermiques. Celle-ci est nulle pour les gradients linéaires (courbe bleue) et augmente à mesure que les gradients thermiques de part et d'autre du centre du SRU (en

$x = 0$) différent. En effet, cet écart indique un profil de température non linéaire, que ne peut prendre en compte une unique valeur du degré de liberté R_y dans le modèle 2D.

Par conséquent, plus la tension de cellule s'éloigne du thermoneutre, plus les gradients thermiques sont élevés (cf. Fig. IV-10 b) et plus l'erreur sur le calcul des gradients thermiques augmente (cf. Fig. 5).

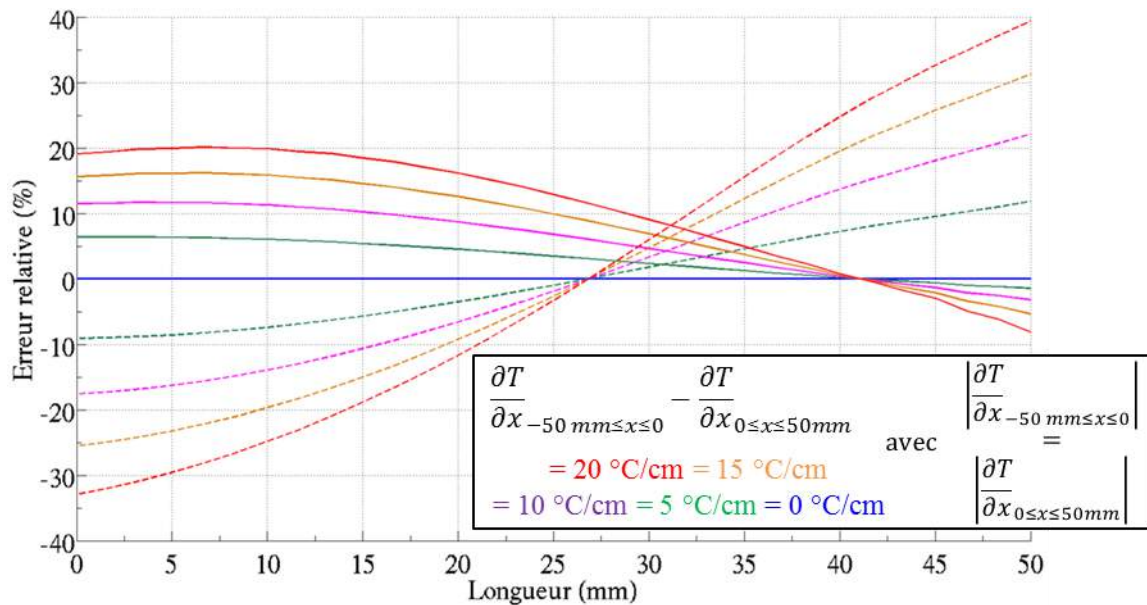


Figure A4-5 : Erreurs relatives tracées le long de l'électrolyte sur la contrainte σ_{xx} (traits pleins) et σ_{zz} (traits pointillés) selon la différence entre la valeur du gradient de température avant et après le point d'inflexion. Pour chaque courbe, la température minimale est de 900°C aux extrémités ($x = -50$ et $+50$ mm). Soit une température maximale au centre ($x = 0$) de 950, 937.5, 925, 912.5, et 900°C pour respectivement une différence de 20, 15, 10, 5 et 0 °C/cm.

L'erreur réalisée sur le calcul numérique 2D est à mettre en relation avec le temps de calcul significativement plus rapide par rapport au calcul 3D, à densité de maillage équivalente : environ 1 seconde contre 48 minutes, pour un unique pas de calcul élastique. Néanmoins, pour des conditions de fonctionnements engendrant des gradients de températures non linéaires d'intensité supérieure à ceux étudiés ici, une solution alternative est préférable pour annuler ou limiter cette erreur.

3. Domaine de validité des différents modèles et recommandations d'utilisation

Le tableau 2 indique le modèle à utiliser, selon plusieurs critères de choix. Notons que le modèle numérique 2D peut être exécuté avec une hypothèse axisymétrique dans le cas où la géométrie du SRU est cylindrique. Le mode axisymétrique présente l'avantage de calculer correctement l'état de contrainte lorsque le SRU est soumis à un gradient de température non linéaire. Ce mode de calcul n'a néanmoins pas été employé dans ce travail, étant donné que le SRU est rectangulaire et que les champs de températures ont été calculés pour cette géométrie. Pour des gradients de températures supérieures à ceux étudiées, il est préférable d'utiliser une représentation 3D du SRU.

Le modèle analytique est pertinent pour le calcul de l'ensemble des étapes élastiques du cycle de vie étudié de l'EVHT (cf. tableau 1). Par ailleurs, l'état de contrainte calculé sur l'axe de symétrie est représentatif de la zone comprise entre les couches de contact. En effet l'état de contrainte calculé par le modèle numérique y est stable (cf. Fig. V-7). Le modèle analytique donne ainsi accès à l'état de contrainte dans la majeure partie du volume de la cellule. Enfin, et comme discuté précédemment (cf. § 1), il est possible de déterminer simplement l'état de contrainte dans la cellule après un temps long de fluage, sous réserve de formuler d'une hypothèse supplémentaire. Le résultat obtenu est très proche de celui calculé avec le modèle numérique (cf. tableau 1). L'état de contrainte pendant la relaxation des contraintes est par contre inaccessible avec le modèle analytique en l'état.

Annexe 4 : Confrontation entre les modèles thermomécaniques analytique et numérique.
Estimation de l'erreur sur les gradients thermiques.

Tableau A4-2 : Recommandations sur le modèle à utiliser, selon le lieu d'intérêt, l'étape du cycle de vie étudiée, le champ de température appliqué, la géométrie du SRU, et le temps de calcul.

		Analytique		Numérique	
				2D	3D
				Hypothèses de calcul	
				Déformations planes généralisés	Axisymétrique
Lieu d'intérêt pour le calcul des contraintes	Zone comprise entre les couches de contact	X	X	X	X
	Extrémités de la cellule ou du SRU	NON	X	X	X
Etapes du cycle de vie de l'EVHT	Etapes élastiques	X	X	X	X
	Etats transitoires	NON	X	X	X
	Fluage du cermet	Etat final (pour un temps longs de fluage)	X, Avec hypothèse supplémentaire	X	X
Champ de température	Uniforme (tension de cellule égale au thermoneutre)		X	X	X
		Linéaire suivant la longueur	NON	X	X
		Linéaire suivant l'épaisseur	X (cf. eq. A5-6)	X	X
	Gradients de températures	Symétrique (tension de cellule différente du thermoneutre)	NON	X, Erreur croissante avec l'intensité du gradient de température	X
Géométrie du SRU	Rectangulaire	X, avec le module de Young effectif adapté	X	NON	X
	Cylindrique		NON	X	X
Temps de calcul		Instantané	< 1 jour	< 1 jour	Prohibitif à densité de maille équivalente

ANNEXE 5

Détermination analytique de la contrainte et de la courbure dans un multicouche élastique soumis à une variation de température

1. DECOMPOSITION DU TENSEUR DES DEFORMATIONS ELASTIQUES	231
2. CALCUL DES DEFORMATIONS ELASTIQUES.....	232
2.1. Hypothèses et système d'équation.....	232
2.2. Calcul des déformations non dues à la flexion	233
2.2.1. Méthode de calcul 1 : avec inversion matricielle	234
2.2.2. Méthode de calcul 2 : sans inversion matricielle	236
2.2.3. Valeur particulière du coefficient de dilatation thermique des couches	237
2.3. Calcul des déformations dues à la flexion	238
2.3.1. Calcul de la position de l'axe neutre	239
2.3.2. Calcul du rayon de courbure	239
3. CALCUL DES CONTRAINTES.....	240
4. BIBLIOGRAPHIE	240

Annexe 5

Détermination analytique de la contrainte et de la courbure dans un multicouche élastique soumis à une variation de température

Un objet constitué de plusieurs matériaux présentant des coefficients de dilatation thermique différents est soumis à des sollicitations internes lors d'un changement de température en raison des incompatibilités de déformations thermiques. Le modèle analytique présenté ici calcul l'état de contrainte et la courbure dans un multicouche élastique soumis à une variation de température. Il s'agit d'une généralisation à n couches du modèle utilisé par Laurencin et al. [1]. Celui-ci a été initialement développé par Hsueh et Evans [2-5].

Le modèle analytique est unidimensionnel, le long de l'épaisseur des couches suivant l'axe y . L'axe des longueurs est noté x et la direction hors plan est notée z (cf. Fig. 1). Le matériau élastique est isotrope. Par conséquent, une variation de température entraîne un état de contrainte équibiaxiale : $\sigma_{xx} = \sigma_{zz}$. Par ailleurs, les matériaux étant disposés en série suivant l'axe y (cf. Fig. 1), la contrainte σ_{yy} est nulle (les déformations s'additionnent, sans générer de blocage mécanique). Le tenseur des contraintes dans le matériau est donc le suivant :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} = \sigma_{xx} \end{bmatrix} \quad (\text{A5} - 1)$$

Le comportement mécanique des matériaux suit la loi élastique de Hooke, soit :

$$\bar{\varepsilon}_i^{el} = -\frac{\nu_i}{E_i} * \text{trace}(\bar{\sigma}_i) \bar{I}_3 + \frac{1 + \nu_i}{E_i} \bar{\sigma}_i \quad (\text{A5} - 2)$$

Avec ν_i le coefficient de Poisson et E_i le module de Young de la couche i . Le module de Young effectif (i.e. reliant la déformation ε_{kk}^i à la contrainte σ_{kk}^i) de la couche i , E_i^{eff} , est donc le suivant :

$$\sigma_i^{kk} = E_i^{eff} \times \varepsilon_i^{kk} \quad \text{avec} \quad E_i^{eff} = \frac{E_i}{1 - \nu_i} \quad (\text{A5} - 3)$$

$k = x, y \text{ ou } z$

Par la suite, nous notons ε_i et σ_i respectivement la déformation longitudinale ε_{xx}^i et la contrainte longitudinale σ_{xx}^i de la couche i pour ne surcharger l'écriture. La figure 1 présente la géométrie et les coefficients thermoélastiques du matériau :

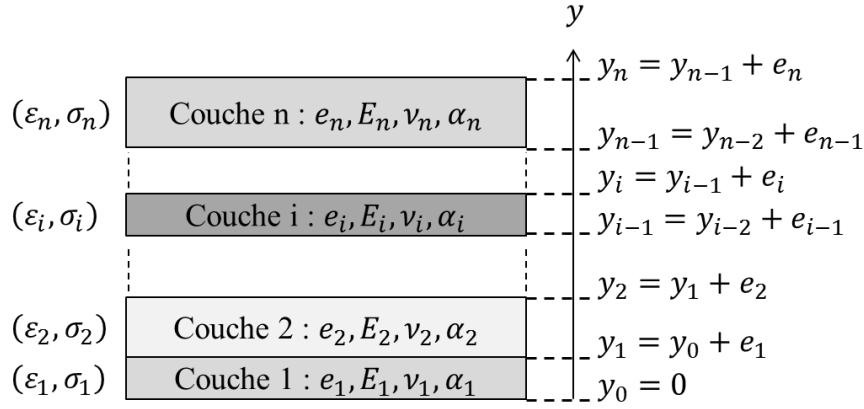


Figure A5-1 : Matériau composé de n couches. Chaque couche d'indice i est caractérisée par son épaisseur e_i , son module d'Young E_i , son coefficient de Poisson ν_i , et son coefficient de dilatation thermique α_i . La déformation totale et la contrainte longitudinale sont notées ε_i et σ_i . La position suivant l'épaisseur de la couche i est repérée par les paramètres y_i et y_{i+1} . La numérotation des couches est croissante selon l'axe y .

1. Décomposition du tenseur des déformations élastiques

L'approche analytique proposée consiste à décomposer les déformations totales ε^{tot} en une déformation thermique ε^{th} et en une déformation élastique ε^{el} . Cette dernière est elle-même décomposée en une déformation élastique uniforme $\varepsilon^{el\ plan}$ et en une déformation élastique en flexion $\varepsilon^{el\ flexion}$ variable suivant l'épaisseur du matériau :

$$\varepsilon_i^{tot} = \varepsilon_i^{th} + \varepsilon_i^{el} = \varepsilon_i^{th} + \varepsilon_i^{el\ plan} + \varepsilon_i^{el\ flexion} \quad (A5 - 4)$$

Déformation thermique ε^{th} : celle-ci est proportionnelle à l'écart entre la température courante T et la température correspondante à un état de déformation thermique nulle T_0 :

$$\varepsilon_i^{th} = \alpha_i \times (T - T_0) \quad (A5 - 5)$$

Avec α_i le coefficient de dilatation thermique de la couche i . Notons qu'il est possible de traiter le cas d'une variation de température non uniforme suivant l'épaisseur du multicouche, en attribuant à chaque niveau de température T_i une couche i :

$$\varepsilon_i^{th} = \alpha_i \times (T_i - T_0) \quad \text{pour } T = T(y) \quad (A5 - 6)$$

Déformation élastique uniforme $\varepsilon^{el\ plan}$: cette déformation correspond à la déformation du multicouche lorsque la flexion du matériau n'est pas prise en compte. Dans le cas particulier où le matériau reste plan, en raison de blocages mécaniques extérieurs (à l'instar de la cellule dans le SRU), elle est égale à la déformation élastique.

Déformation élastique en flexion $\varepsilon^{el\ flexion}$: les incompatibilités de déformations thermiques suivant les directions x et z provoquent la flexion du matériau (les déformations sont en parallèles). La déformation élastique due à cette flexion est déterminée par la position y de la fibre courante vis-à-vis de celle de l'axe neutre \hat{y} ainsi que du rayon de courbure ξ :

$$\varepsilon_i^{el\ flexion}(y) = \frac{\hat{y} - y}{\xi} \quad (A5 - 7)$$

L'axe neutre se définit comme l'axe normal à la section du matériau le long duquel les contraintes ou déformations, générées par une flexion, selon sa direction sont nulles. Si la section est symétrique, isotrope et non courbée à son état initial, alors l'axe neutre est la ligne passant au milieu du matériau. Lorsque la flexion du matériau est considérée, la déformation élastique ε^{el} évolue linéairement le long de l'épaisseur (i.e. selon la direction y) du matériau et change de signe de part et d'autre de l'axe neutre.

Par la suite la déformation élastique uniforme (i.e. non due à la flexion) et la déformation élastique en flexion sont calculées de manière indépendante. Celles-ci sont ensuite additionnées pour obtenir la déformation totale, suivant le principe de superposition élastique.

2. Calcul des déformations élastiques

2.1. Hypothèses et système d'équation

Le modèle contient trois inconnues : la déformation élastique uniforme ε^{el} , la position de l'axe neutre \hat{y} et le rayon de courbure ξ . La résolution du problème utilise (i) une hypothèse de continuité des déformations totales aux interfaces (cf. eq. 8) et (ii) les principes fondamentaux de la statique (somme des forces extérieures $\overline{F_{ext}}$ nuls, cf. eq. 9 et somme des moments extérieurs $\overline{M_{ext}}$ nuls, cf. eq. 10). Le système d'équation comprend trois équations indépendantes pour trois inconnues et peut donc être résolu.

$$\text{système d'équation} \begin{cases} \varepsilon_i^{tot}(y_i) = \varepsilon_{i+1}^{tot}(y_i), i = 1 \text{ à } n - 1 & (A5 - 8) \\ \sum \overline{F_{ext}} = \bar{0} & (A5 - 9) \\ \sum \overline{M_{ext}} = \bar{0} & (A5 - 10) \end{cases}$$

La continuité des déformations totales aux interfaces implique deux hypothèses sous-jacentes. Premièrement aucun glissement ou frottement n'est considéré entre les couches du matériau. Deuxièmement, le terme $\varepsilon_i^{th} + \varepsilon_i^{el\ plan}$, uniforme dans chaque couche par définition, devient donc constant sur toute l'épaisseur du matériau. Or, celui-ci est égale à la déformation totale du multicouche si celui-ci est maintenu plan, soit :

$$\varepsilon^{tot} = \text{constante} \quad \text{si } 1/\xi = 0 \quad (A3 - 11)$$

La deuxième hypothèse s'énonce ainsi : la rigidité de toutes les couches intermédiaires i (i.e. $i \in [2; n - 1]$) est suffisante pour empêcher toute discontinuité ou découplage entre les déformations des couches environnantes. Le domaine de validité de ce modèle s'applique donc à des matériaux présentant une rigidité minimale, et dont les interfaces sont liées.

On rappelle que le matériau est isotrope. Par ailleurs, le modèle est unidimensionnel suivant l'axe y . Cela implique que les dimensions suivant la longueur (axe x) et la profondeur (axe z) soient très supérieures à la dimension suivant l'épaisseur (axe y).

2.2. Calcul des déformations non dues à la flexion

La déformation élastique est calculée en ne tenant pas compte de la flexion du matériau, soit :

$$\varepsilon^{tot}(y) = \varepsilon^{tot} = \varepsilon_i^{th} + \varepsilon_i^{el} = \varepsilon_{i+1}^{th} + \varepsilon_{i+1}^{el}, i = 1 \text{ à } n - 1 \quad (\text{A5} - 12)$$

avec $\varepsilon_i^{el} = \varepsilon_i^{el\ plan}$

Le premier principe fondamental de la statique est appliquée (cf. eq. 9). Suivant la direction x , cette équation vectorielle s'écrit comme suit (cf. Fig. 2) :

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \int_{z_{min}}^{z_{max}} \left(\int_{y_{i-1}}^{y_i} \sigma_i(x_{min}, y, z) dy \right) dz + \int_{z_{min}}^{z_{max}} \left(\int_{y_{i-1}}^{y_i} \sigma_i(x_{max}, y, z) dy \right) dz \right\} = 0 \quad (\text{A5} - 13)$$

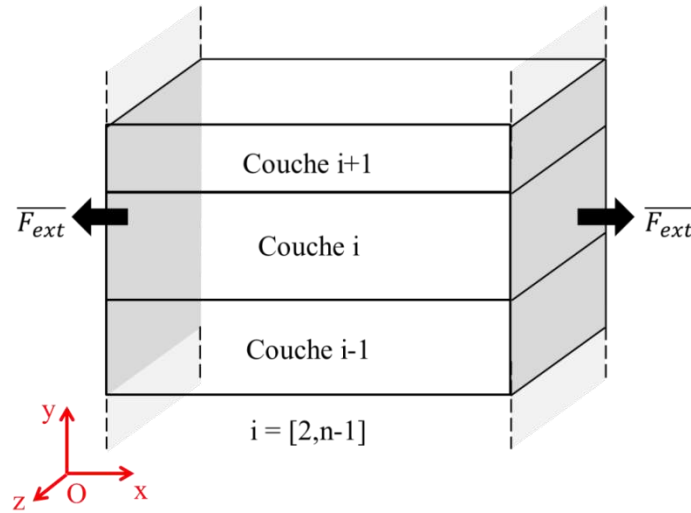


Figure A5-2 : Forces extérieures appliquées sur les faces de normale $[\pm 1 \ 0 \ 0]$

L'équation 13 se simplifie immédiatement puisque le problème est unidimensionnel :

$$\sigma_i(x_{min}, y, z) = \sigma_i(x_{max}, y, z) = \sigma_i(y) \quad (\text{A5} - 14)$$

Soit :

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \int_{y_{i-1}}^{y_i} \sigma_i(y) dy \right\} = 0 \quad (\text{A5} - 15)$$

La déformation élastique est introduite en utilisant l'équation 3 :

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \int_{y_{i-1}}^{y_i} E_i^{eff} \times \varepsilon_i^{el}(y) dy \right\} = 0 \quad (A5 - 16)$$

Et avec l'équation 12 :

$$\sum_{i=1}^n E_i^{eff} \times \varepsilon_i^{el plan} \times e_i = 0 \quad (A5 - 17)$$

Avec e_i l'épaisseur de la couche i (cf. Fig. 1). La même expression est obtenue en écrivant l'équation 9 suivant l'axe z . A partir de ce résultat, deux méthodes existent pour déterminer la déformation élastique non due à la flexion $\varepsilon^{el plan}$.

2.2.1. Méthode de calcul 1 : avec inversion matricielle

Cette méthode de résolution est celle classiquement utilisée dans la littérature. Les équations 12 et 17 sont utilisées pour écrire le système d'équation à n inconnues $\varepsilon_i^{el plan}$:

$$\begin{cases} \varepsilon_i^{el plan} - \varepsilon_{i+1}^{el plan} = \varepsilon_{i+1}^{th} - \varepsilon_i^{th}, i = 1 \text{ à } n - 1 \\ \sum_{i=1}^n E_i^{eff} \times \varepsilon_i^{el plan} \times e_i = 0 \end{cases} \quad (A5 - 18)$$

Ce système d'équation s'écrit sous la forme matricielle $K.X = B$ avec B le vecteur solution :

$$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -1 \\ E_1^{eff} \times e_1 & E_2^{eff} \times e_2 & E_3^{eff} \times e_3 & E_4^{eff} \times e_4 & \dots & E_{n-1}^{eff} \times e_{n-1} & E_n^{eff} \times e_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \varepsilon_1^{el plan} \\ \varepsilon_2^{el plan} \\ \varepsilon_3^{el plan} \\ \vdots \\ \varepsilon_{n-1}^{el plan} \\ \varepsilon_n^{el plan} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_2^{th} - \varepsilon_1^{th} \\ \varepsilon_3^{th} - \varepsilon_2^{th} \\ \varepsilon_4^{th} - \varepsilon_3^{th} \\ \vdots \\ \varepsilon_n^{th} - \varepsilon_{n-1}^{th} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (A5 - 19)$$

La solution s'établit en inversant la matrice K , soit : $X = K^{-1}.B$. Afin de faciliter son inversion, la matrice K est décomposée en quatre sous matrices tel que :

Avec $K = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}, K \in M_n, A \in M_{n-1}, B \in M_{n-1,1}, C \in M_{1,n-1}, D \in M_1^1$

$$K = \begin{bmatrix} \boxed{\begin{matrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -1 \end{matrix}} & \boxed{\begin{matrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ -1 \end{matrix}} \\ \boxed{\begin{matrix} E_1^{eff} \times e_1 & E_2^{eff} \times e_2 & E_3^{eff} \times e_3 & E_4^{eff} \times e_4 & \dots & E_{n-1}^{eff} \times e_{n-1} & E_n^{eff} \times e_n \end{matrix}} & \end{bmatrix} \quad (A5 - 20)$$

$\quad \quad \quad C \quad \quad \quad D$

Nous utilisons la formule analytique d'inversion par bloc suivante (sous réserve que les matrices A et $D - CA^{-1}B$ soient inversibles) :

¹ La notation M_n signifie une matrice carrée de dimension $n \times n$. La notation $M_{m,n}$ signifie une matrice de dimension $m \times n$.

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} A^{-1} + A^{-1}B(D - CA^{-1}B)^{-1}CA^{-1} & -A^{-1}B(D - CA^{-1}B)^{-1} \\ -(D - CA^{-1}B)^{-1}CA^{-1} & (D - CA^{-1}B)^{-1} \end{bmatrix} \quad (A5 - 21)$$

Avec :

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 0 & \ddots & & 1 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 1 \end{bmatrix}_{(n-1,n-1)}$$

$$D - CA^{-1}B = \sum_{i=1}^n E_i^{eff} \times e_i \quad \text{soit} \quad (D - CA^{-1}B)^{-1} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n E_i^{eff} \times e_i}$$

$$CA^{-1} \text{ une matrice ligne : } CA^{-1}(j) = \sum_{i=1}^j E_i^{eff} \times e_i, j \in [1, n-1] \quad \text{et} \quad -A^{-1}B = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}_{(n-1,1)}$$

La matrice K^{-1} s'écrit¹ en utilisant l'équation 21 :

$$K^{-1} = \begin{bmatrix} a - \frac{\sum_{k=1}^j E_k^{eff} \times e_k}{\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k} & \frac{1}{\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k} & \text{avec } \begin{cases} a = 1 \text{ si } j \geq i \\ a = 0 \text{ sinon} \end{cases} & i, j \in [1, n-1] \\ \frac{\sum_{k=1}^j E_k^{eff} \times e_k}{\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k} & \frac{1}{\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k} & i=n, j \in [1, n-1] \\ \frac{1}{\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k} & \frac{1}{\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k} & i=n, j=n \end{bmatrix}_{(n,n)} \quad (A5 - 22)$$

Avec les termes i, j indiquant la position du terme $K^{-1}(i, j)$ dans la matrice. Le vecteur solution $[\varepsilon^{el plan}]_{(n,1)}$ est ensuite déduit :

$$\varepsilon_i^{el plan} = \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ \left(\gamma_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^j E_k^{eff} \times e_k}{\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k} \right) \times (\varepsilon_{j+1}^{th} - \varepsilon_j^{th}) \right\} \quad (A5 - 23)$$

$$\text{Avec} \quad \gamma_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ si } i \leq j \\ 0 \text{ sinon} \end{cases}$$

Finalement, en introduisant l'équation 5, l'expression des déformations élastiques non dues à la flexion est obtenue en fonction des modules de Young effectif, des épaisseurs, des coefficients de dilatation thermique des couches et de la variation de température :

$$\varepsilon_i^{el plan} = (T - T_0) \times \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ \left(\gamma_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^j E_k^{eff} \times e_k}{\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k} \right) \times (\alpha_{j+1} - \alpha_j) \right\} \quad (A5 - 24)$$

¹ Le lecteur est invité à vérifier l'inversion de la matrice K pour le cas simple $n = 3$ (équations 20 et 22). Nous notons $a = E_1^{eff} \times e_1, b = E_2^{eff} \times e_2$ et $c = E_3^{eff} \times e_3$. Le calcul $K \cdot K^{-1}$ donne :

$$\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ a & b & c \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 - \frac{a}{a+b+c} & 1 - \frac{a+b}{a+b+c} & \frac{1}{a+b+c} \\ -\frac{a}{a+b+c} & 1 - \frac{a+b}{a+b+c} & \frac{1}{a+b+c} \\ -\frac{a}{a+b+c} & -\frac{a+b}{a+b+c} & \frac{1}{a+b+c} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{soit la matrice identité.}$$

2.2.2. Méthode de calcul 2 : sans inversion matricielle

Cette méthode de résolution, originale, est beaucoup plus simple que la méthode précédente puisqu'elle ne requiert aucune inversion matricielle. Elle consiste à faire apparaître le terme nul de l'équation 17 (dédit du premier principe fondamental de la statique) dans l'expression de la déformation totale afin de calculer cette dernière pour en déduire ensuite les déformations élastiques.

$$\varepsilon^{tot} = \varepsilon^{tot} \times \sum_{i=1}^n p_i \quad \text{avec } p_i = \frac{E_i^{eff} \times e_i}{\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k} \quad \text{soit } \sum_{i=1}^n p_i = 1 \quad (A5 - 25)$$

La déformation totale est décomposée en sa contribution élastique et thermique (cf. eq. 12) :

$$\varepsilon^{tot} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^{tot} \times p_i = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i^{el plan} + \varepsilon_i^{th}) \times p_i \quad (A5 - 26)$$

Les deux termes dans la somme sont écrits séparément et le terme p_i est remplacé par son expression (cf. eq. 25) :

$$\varepsilon^{tot} = \frac{\sum_{i=1}^n E_i^{eff} \times \varepsilon_i^{el plan} \times e_i}{\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k} + \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^{th} \times p_i \quad (A5 - 27)$$

Le premier terme est nul (cf. eq. 17) soit :

$$\varepsilon^{tot} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^{th} \times p_i \quad (A5 - 28)$$

Les déformations totales connues, les déformations élastiques sont immédiatement déduites :

$$\varepsilon_i^{el plan} = \left(\sum_{k=1}^n \varepsilon_k^{th} \times p_k \right) - \varepsilon_i^{th} \quad (A5 - 29)$$

Cette méthode de calcul présente l'avantage de produire une expression analytique simple à interpréter. Ainsi, la déformation totale d'un matériau multicouche élastique soumis à une variation de température est égale à la moyenne pondérée des déformations thermiques de chaque couche (cf. eq. 28). Le terme de pondération p_i est le produit normé du module de Young effectif avec l'épaisseur (cf. eq. 25). Les couches les plus épaisses et rigides gouvernent donc la déformation totale du matériau.

Notons que l'on retrouve ainsi l'équation de Turner sur les matériaux composites [6,7]. On réalise alors une analogie entre les phases (pour le matériau composite) et les couches (pour le matériau multicouche). En effet, le coefficient de dilatation thermique « apparent » du multicouche provient d'une loi des mélanges, pondérée par l'épaisseur (i.e. le volume) et la rigidité :

$$\alpha^{apparent} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \times p_i \quad (A5 - 30)$$

Les deux expressions issues des deux méthodes (eq. 23 et 29) sont identiques. Pour le démontrer, nous partons de la première équation en introduisant les termes p_i :

$$\varepsilon_i^{el plan} = - \sum_{j=1}^{i-1} \left\{ \left(\sum_{k=1}^j p_k \right) \times (\varepsilon_{j+1}^{th} - \varepsilon_j^{th}) \right\} + \sum_{j=i}^{n-1} \left\{ \left(1 - \sum_{k=1}^j p_k \right) \times (\varepsilon_{j+1}^{th} - \varepsilon_j^{th}) \right\} \quad (A5 - 31)$$

$$\varepsilon_i^{el plan} = \sum_{j=1}^{i-1} \left\{ \left(\sum_{k=1}^j p_k \right) \times (\varepsilon_j^{th} - \varepsilon_{j+1}^{th}) \right\} + \sum_{j=i}^{n-1} \left\{ \left(\sum_{k=1}^j p_k \right) \times (\varepsilon_j^{th} - \varepsilon_{j+1}^{th}) \right\} + \varepsilon_n^{th} - \varepsilon_i^{th} \quad (A5 - 32)$$

Les deux sommes sont réalisées sur le même terme et peuvent donc être réunies :

$$\varepsilon_i^{el plan} = \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ (\varepsilon_j^{th} - \varepsilon_{j+1}^{th}) \times \left(\sum_{k=1}^j p_k \right) \right\} + \varepsilon_n^{th} - \varepsilon_i^{th} \quad (A5 - 33)$$

Les termes de chaque somme sont intervertis :

$$\varepsilon_i^{el plan} = \sum_{j=1}^{n-1} \left\{ p_j \times \sum_{k=1}^j (\varepsilon_k^{th} - \varepsilon_{k+1}^{th}) \right\} + \varepsilon_n^{th} - \varepsilon_i^{th} \quad (A5 - 34)$$

Tous les termes $(p_j \times \varepsilon_k^{th})_{i \neq k \text{ ou } k \neq n}$ s'annulent dans la première somme et l'équation 34 devient :

$$\varepsilon_i^{el plan} = \sum_{j=1}^{n-1} \{ (\varepsilon_j^{th} - \varepsilon_n^{th}) \times p_j \} + \varepsilon_n^{th} - \varepsilon_i^{th} \quad (A5 - 35)$$

Le terme ε_n^{th} est factorisé pour faire apparaître p_n :

$$\varepsilon_i^{el plan} = \left(\sum_{j=1}^{n-1} p_j \times \varepsilon_j^{th} \right) + \varepsilon_n^{th} \times \left(1 - \sum_{j=1}^{n-1} p_j \right) - \varepsilon_i^{th} \quad (A5 - 36)$$

$= p_n$

Nous retrouvons l'équation 29, ce qui conclut la démonstration :

$$\varepsilon_i^{el plan} = \left(\sum_{j=1}^n p_j \times \varepsilon_j^{th} \right) - \varepsilon_i^{th} \quad (A5 - 29)$$

2.2.3. Valeur particulière du coefficient de dilatation thermique des couches

Pour chaque couche, il existe une valeur unique de son coefficient de dilatation thermique pour laquelle l'épaisseur de la couche n'influe pas sur la déformation totale du multicouche :

$$\forall j \in [1; n], \exists ! \alpha'_j \text{ tel que } \varepsilon^{tot}(\alpha'_j, e_j^*) = \varepsilon^{tot}(\alpha'_j, e_j^{**}), \forall e_j^* \text{ et } e_j^{**} \quad (A5 - 37)$$

Nous allons démontrer cette assertion. Les notations suivantes sont employées :

$$\sum_{k=1}^n E_k^{eff} \times e_k = \{E \times e\}^n \quad \text{et} \quad \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n E_k^{eff} \times e_k = \{E \times e\}^{n/j} \quad (A5 - 38)$$

L'égalité de l'équation 37 s'écrit alors (cf. eq. 25, 28 et 38) :

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \left(\varepsilon_i^{th} \times \frac{E_i^{eff} \times e_i}{\{E \times e\}^{n/j} + E_j^{eff} \times e_j^*} \right) + \varepsilon_j^{th} \times \frac{E_j^{eff} \times e_j^*}{\{E \times e\}^{n/j} + E_j^{eff} \times e_j^*} \\ &= \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \left(\varepsilon_i^{th} \times \frac{E_i^{eff} \times e_i}{\{E \times e\}^{n/j} + E_j^{eff} \times e_j^{**}} \right) + \varepsilon_j^{th} \times \frac{E_j^{eff} \times e_j^{**}}{\{E \times e\}^{n/j} + E_j^{eff} \times e_j^{**}} \end{aligned} \quad (A5 - 39)$$

Nous factorisons par ε_j^{th} . Puis nous divisons par $(T - T_0)$ afin de faire apparaître les coefficients de dilatation thermique :

$$\alpha'_j = \frac{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \alpha_i \times E_i^{eff} \times e_i \left(\frac{1}{\{E \times e\}^{n/j} + E_j^{eff} \times e_j^{**}} - \frac{1}{\{E \times e\}^{n/j} + E_j^{eff} \times e_j^*} \right)}{E_j^{eff} \times \left(\frac{e_j^*}{\{E \times e\}^{n/j} + E_j^{eff} \times e_j^*} - \frac{e_j^{**}}{\{E \times e\}^{n/j} + E_j^{eff} \times e_j^{**}} \right)} \quad (A5 - 40)$$

L'équation 40 se simplifie :

$$\alpha'_j = \frac{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \alpha_i \times E_i^{eff} \times e_i \left(E_j^{eff} \times (e_j^* - e_j^{**}) \right)}{E_j^{eff} \times \left(\{E \times e\}^{n/j} \times (e_j^* - e_j^{**}) \right)} \quad (A5 - 41)$$

Soit :

$$\alpha'_j = \frac{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \alpha_i \times E_i^{eff} \times e_i}{(\{E \times e\}^{n/j})} \quad (A5 - 42)$$

Une valeur unique α'_j a été déterminée et clôt la démonstration. Elle est égale au coefficient de dilatation thermique apparent du multicouche (cf. eq. 30), sans prendre en considération la couche j . Rajouter une couche dont la déformation thermique est identique à la déformation totale du SRU ne modifie pas son état de contrainte. Dans ces conditions, l'épaisseur de ladite couche n'a aucune importance sur la réponse mécanique du matériau.

2.3. Calcul des déformations dues à la flexion

La flexion du matériau, si elle est autorisée, rajoute une déformation en flexion $\varepsilon^{el \text{ flexion}}$, variable suivant l'épaisseur, déterminée par la position de l'axe neutre \hat{y} et le rayon de courbure ξ (cf. eq. 7). Le matériau étant isotrope, les courbures liées aux déformations suivant les directions x et z sont par conséquent identiques. Par ailleurs aucun couplage n'existe entre elles en raison du principe de superposition élastique. Le calcul des

déformations suivant une seule direction est par conséquent suffisant pour connaître la courbure du matériau.

2.3.1. Calcul de la position de l'axe neutre

Le premier principe fondamental de la statique est de nouveau appliqué (cf. eq. 9) en décomposant la déformation élastique avec ses deux contributions $\varepsilon^{el\ plan}$ et $\varepsilon^{el\ flexion}$.

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \int_{y_{i-1}}^{y_i} E_i^{eff} \times (\varepsilon_i^{el\ plan} + \varepsilon_i^{el\ flexion}(y)) dy \right\} = 0 \quad (A5 - 43)$$

La déformation $\varepsilon_i^{el\ plan}$ ne dépend pas de y et peut donc être sortie de l'intégrale. La déformation $\varepsilon_i^{el\ flexion}$ est remplacée par son expression donnée par l'équation 7. Soit :

$$\sum_{i=1}^n E_i^{eff} \times \varepsilon_i^{el\ plan} \times e_i + \sum_{i=1}^n \left\{ E_i^{eff} \times \int_{y_{i-1}}^{y_i} \frac{\hat{y} - y}{\xi} dy \right\} = 0 \quad (A5 - 44)$$

Le premier terme est nul (résultat du premier principe fondamental de la statique, cf. eq. 17) :

$$\sum_{i=1}^n \left\{ E_i^{eff} \times \int_{y_{i-1}}^{y_i} \hat{y} - y dy \right\} = 0 \quad (A5 - 45)$$

Après résolution de l'intégrale, nous obtenons :

$$\sum_{i=1}^n \left\{ E_i^{eff} \times \left[\hat{y} \times e_i + \frac{y_{i-1}^2 - y_i^2}{2} \right] \right\} = 0 \quad (A5 - 46)$$

D'où l'expression de \hat{y} :

$$\hat{y} = - \frac{\sum_{i=1}^n \left\{ E_i^{eff} \times \frac{y_{i-1}^2 - y_i^2}{2} \right\}}{\sum_{i=1}^n \{ E_i^{eff} \times e_i \}} \quad (A5 - 47)$$

2.3.2. Calcul du rayon de courbure

Le deuxième principe fondamental de la statique est appliqué (cf. eq. 10). Suivant la direction x , cette équation vectorielle s'écrit comme suit :

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \int_{y_{i-1}}^{y_i} \sigma_i(y) \times y dy \right\} = 0 \quad (A5 - 48)$$

La déformation élastique (eq. 3) et ses deux contributions $\varepsilon^{el\ plan}$ et $\varepsilon^{el\ flexion}$ (cf. eq. 4) sont introduites dans l'équation 48. Par ailleurs, l'expression de la déformation élastique due à la flexion est écrite (cf. eq. 7) :

$$\sum_{i=1}^n \left\{ E_i^{eff} \int_{y_{i-1}}^{y_i} \left(\varepsilon_i^{el plan} + \frac{\hat{y} - y}{\xi} \right) y dy \right\} = 0 \quad (A5 - 49)$$

Soit, après résolution de l'intégrale :

$$\sum_{i=1}^n \left\{ E_i^{eff} \left[\varepsilon_i^{el plan} \times \left(\frac{y_i^2 - y_{i-1}^2}{2} \right) + \frac{1}{\xi} \times \left(\hat{y} \times \left(\frac{y_i^2 - y_{i-1}^2}{2} \right) - \left(\frac{y_i^3 - y_{i-1}^3}{3} \right) \right) \right] \right\} = 0 \quad (A5 - 50)$$

D'où l'expression de ξ :

$$\xi = - \frac{\sum_{i=1}^n \left\{ E_i^{eff} \times \left(\hat{y} \times \left(\frac{y_i^2 - y_{i-1}^2}{2} \right) - \left(\frac{y_i^3 - y_{i-1}^3}{3} \right) \right) \right\}}{\sum_{i=1}^n \left\{ E_i^{eff} \times \varepsilon_i^{el plan} \times \left(\frac{y_i^2 - y_{i-1}^2}{2} \right) \right\}} \quad (A5 - 51)$$

Ce qui conclue le calcul des déformations dues à la flexion. L'expression de la position de l'axe neutre (cf. 47) et du rayon de courbure (cf. eq. 51) sont introduites dans l'équation 7 pour calculer la déformation élastique due à la flexion.

3. Calcul des contraintes

Une fois les déformations élastiques connues (cf. eq. 7, 29, 47 et 51), le calcul des contraintes est immédiat (cf. eq. 3) :

$$\sigma_i(y) = E_i^{eff} \times \left(\varepsilon_i^{el plan} + \varepsilon_i^{el flexion}(y) \right) \quad (A5 - 52)$$

4. Bibliographie

- [1] J. Laurencin, V. Roche, C. Jaboutian, I. Kieffer, J. Mougin, M.C. Steil, Ni-8YSZ cermet re-oxidation of anode supported solid oxide fuel cell: From kinetics measurements to mechanical damage prediction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 (17), pp. 12557-12573.
- [2] C.H. Hsueh, A.G. Evans, Residual Stresses in Metal/Ceramic Bonded Strips, *Journal of American Ceramic Society*, 1985, 68 (5), pp. 241-248.
- [3] C.H. Hsueh, Thermal stresses in elastic multilayer systems, *Thin Solid Films*, 2002, 418, pp. 182-188.
- [4] C.-H. Hsueh, Modeling of elastic deformation of multilayers due to residual stresses and external bending, *Journal of Applied Physics*, 2002, 91 (12), pp. 9652- 9656.
- [5] C. H. Hsueh, S. Lee, T. J. Chuang, An Alternative Method of Solving Multilayer Bending Problems, *Journal of Applied Mechanics*, 2003, 70 (1), pp. 151-154.
- [6] G. Delette, J. Laurencin, F. Usseglio-Viretta, J. Villanova, P. Bleuet, E. Lay-Grindler, T. Le Bihan, Thermo-elastic properties of SOFC/SOEC electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, pp. 12379-12391.
- [7] P. S. Turner, Thermal-Expansion Stresses in Reinforced Plastics, Part of the *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1946, Research Paper BP 1745 Vol. 37, pp. 239-250.

ANNEXE 6

Modélisation analytique de l'essai de fluage en flexion 4 points

1. HYPOTHESES ET EXPRESSION DE LA LOI DE FLUAGE.....	242
1.1. Hypothèses et conditions de calcul.....	243
1.2. Expression de la loi de fluage selon l'hypothèse hors plan.....	244
2. IDENTIFICATION DES PARAMETRES DE LA LOI DE FLUAGE	244
3. NECESSITE D'UNE MODELISATION NUMERIQUE	247
4. BIBLIOGRAPHIE	247

Annexe 6

Modélisation analytique de l'essai de fluage en flexion 4 points

L'identification des coefficients de la loi de fluage d'un matériau à partir des résultats expérimentaux d'un essai de fluage en flexion 4 points requiert une modélisation analytique et numérique de l'essai [1]. Cette annexe présente la modélisation analytique de l'essai ainsi que la méthode d'identification des coefficients de la loi. La nécessité de réaliser, en complément de la modélisation analytique, une modélisation numérique de l'essai pour aboutir à l'identification des coefficients est expliquée en fin d'annexe.

1. Hypothèses et expression de la loi de fluage

La figure 1 illustre l'essai de fluage en flexion 4 points et indique le système de coordonnées choisi :

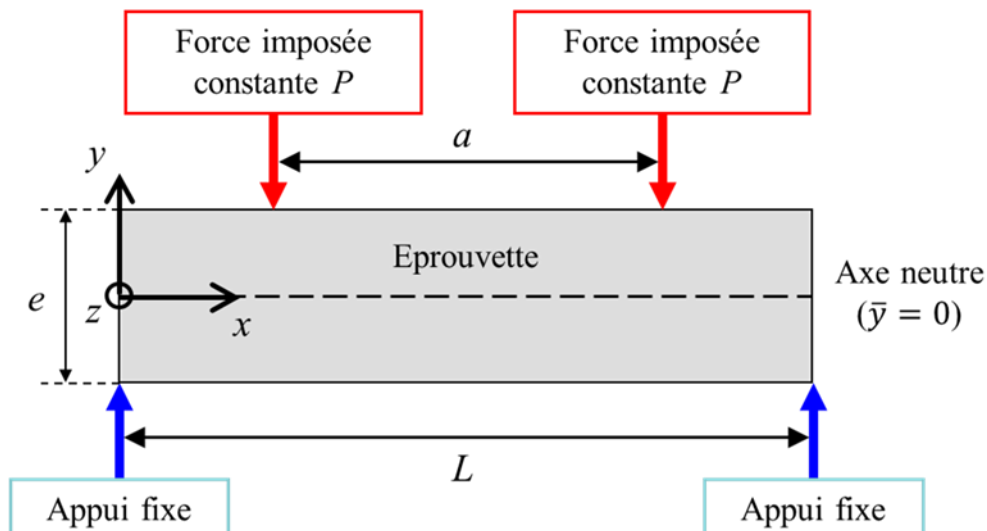


Figure A6-1 : Schéma de l'essai de fluage en flexion 4 points. Le système d'axe est indiqué (axe x : longueur, axe y : épaisseur, axe z hors plan : profondeur). La profondeur du matériau est notée b . L'axe neutre \bar{y} est localisé au centre de l'épaisseur du matériau.

1.1. Hypothèses et conditions de calcul

Hypothèses sur l'axe neutre et le rayon de courbure : la déformation du matériau s'exprime en fonction de l'écart entre la position de l'axe neutre \hat{y} et de la position courante y , ainsi que du rayon de courbure ξ :

$$\varepsilon^{totale}(y) = \frac{\hat{y} - y}{\xi} \quad (A6 - 1)$$

L'axe neutre se définit comme l'axe normal à la section du matériau le long duquel les contraintes ou déformations, générées par une flexion, selon sa direction sont nulles. La position de l'axe neutre est supposée fixe au cours de l'essai, au milieu du matériau, soit $\hat{y} = 0$ (cf. système de coordonnées de la figure 1). Une expression simple, reliant le rayon de courbure à la dérivée seconde de la déformée y_d est obtenue avec l'hypothèse des petites déformations :

$$\frac{1}{\xi} = \frac{d^2 y_d}{dx^2} \quad (A6 - 2)$$

Régime stationnaire uniquement : l'état de contrainte est étudié uniquement dans son régime stationnaire. Par conséquent une fois les niveaux de contraintes stabilisés dans le temps, la variation de la déformation totale est égale à celle de la déformation plastique :

$$\frac{d\varepsilon^{elastique}}{dt} = 0, \text{ soit } \frac{d\varepsilon^{totale}}{dt} = \frac{d\varepsilon^{plastique}}{dt} \quad (A6 - 3)$$

Hypothèse sur les coefficients de la loi de fluage : le fluage primaire du matériau n'est pas pris en compte. Le matériau obéit à une loi de fluage secondaire de type Norton. Pour un chargement homogène et uni-axial, cette loi s'écrit comme suit :

$$\frac{d\varepsilon^{plastique}}{dt} = A \times \sigma^n \quad \text{avec} \quad A = B \times \exp\left(\frac{-Q_f}{R \times T}\right) \quad (A6 - 4)$$

Le paramètre A de la loi de fluage suit une loi d'Arrhenius (avec Q_f l'énergie d'activation du fluage, R la constante des gaz parfaits et T la température courante). Le terme B est une constante dépendante de la microstructure du matériau. Les propriétés de fluage sont considérées identiques en compression et en traction [1]. Enfin, tous les paramètres sont considérés indépendants du temps.

Hypothèse hors plan : l'hypothèse des contraintes planes (HCP) et des déformations planes (HDP) sont considérées tour à tour. L'hypothèse des contraintes planes ($\sigma_{iz} = 0, \forall i$) est vérifiée lorsque la profondeur du matériau est très inférieure aux dimensions dans le plan (x, y), soit pour $b \ll L, e$ (cf. Fig. 1). Au contraire, l'hypothèse des déformations planes ($\varepsilon_{iz} = 0, \forall i$) se vérifie lorsque l'épaisseur du matériau est très supérieure aux dimensions dans le plan (i.e. $b \gg L, e$, cf. Fig. 1), ou lorsque les extrémités du matériau suivant l'axe z sont bloquées.

1.2. Expression de la loi de fluage selon l'hypothèse hors plan

En contraintes planes, la loi de fluage peut être utilisée directement (le chargement est uniaxial suivant l'axe x). Le cas des déformations planes est plus compliqué à traiter puisqu'il implique un état de contrainte bi-axial. Pour un chargement multiaxial, la loi de fluage s'écrit [1] :

$$\frac{d\varepsilon^{plastique}}{dt} = \frac{3}{2} \times A \times \sigma_E^{n-1} \times s_{ij} \quad (\text{A6} - 5)$$

Avec σ_E la contrainte équivalente de Von Mises (exprimée avec les contraintes principales σ_I , σ_{II} et σ_{III}) et s_{ij} la partie déviatorique du tenseur des contraintes :

$$\sigma_E = \left(\frac{1}{2} \times [(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_I - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2] \right)^{1/2} \quad (\text{A6} - 6)$$

$$s_{ij} = \sigma_{ij} - \frac{1}{3} \times \sigma_{kk} \times \delta_{ij} \quad \text{avec} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A6} - 7)$$

En déformations planes, la déformation élastique hors plan est convertie en une déformation plastique :

$$\frac{d\varepsilon_{zz}^{plastique}}{dt} = - \frac{d\varepsilon_{zz}^{elastique}}{dt} \quad (\text{A6} - 8)$$

Le premier terme de l'équation est déduit en combinant l'hypothèse des déformations planes avec l'équation 5. Le second terme est déduit de la loi de Hooke ($d\varepsilon_{zz}^{elastique}/dt = (1/E) \times d\sigma_{zz}^{elastique}/dt$ avec $\sigma_{xx} \neq 0$ et $\sigma_{yy} = 0$), soit :

$$\left(\sigma_{zz} - \frac{\sigma_{xx}}{2} \right) \times (\sigma_{xx}^2 + \sigma_{zz}^2 - \sigma_{xx} \times \sigma_{zz})^{(n-1)/2} = - \frac{1}{A \times E} \times \frac{d\sigma_{zz}}{dt} \quad (\text{A6} - 9)$$

Avec E le module de Young du matériau. La solution de cette équation différentielle pour $n = 1$ et $n = 2$ est disponible en [1]. Dans le régime stationnaire (i.e. $d\sigma_{zz}/dt = 0$), la contrainte hors plan se déduit immédiatement :

$$\sigma_{zz} = \frac{\sigma_{xx}}{2} \quad (\text{A6} - 10)$$

Finalement, la loi de fluage en déformations planes (HDP), en régime stationnaire, s'écrit, en utilisant les équations 5 et 10 :

$$\frac{d\varepsilon_{xx}^{plastique}}{dt} = \begin{cases} A \times \sigma_{xx}^n & \text{HCP} \\ A \times \left(\frac{3}{4} \right)^{\frac{n+1}{2}} \times \sigma_{xx}^n & \text{HDP} \end{cases} \quad (\text{A6} - 11)$$

2. Identification des paramètres de la loi de fluage

Expression de la contrainte longitudinale dans le régime stationnaire en fonction de l'épaisseur : en combinant les équations 3 et 11, il vient :

$$\text{avec } J(t) = \begin{cases} \varepsilon_{xx}^{tot} = J(t) \times \sigma_{xx}^n & \text{HCP} \\ A \times t + \text{constante} & \text{HDP} \end{cases} \quad (A6 - 12)$$

Par ailleurs, la déformation totale est également liée au rayon de courbure (cf. eq. 1), soit :

$$\sigma_{xx}(y, t) = \left(\frac{-y}{\xi(t) \times J(t)} \right)^{1/n} \quad (A6 - 13)$$

Le moment de flexion M_f est introduit :

$$M_f = \int_{-e/2}^{e/2} y \times \sigma_{xx}(y) \times b \, dy \quad (A6 - 14)$$

Soit, en remplaçant σ_{xx} dans l'expression de M_f :

$$M_f = \frac{I_n}{(\xi(t) \times J(t))^{1/n}} \quad \text{avec} \quad I_n = 2 \times b \times \frac{n}{n+1} \times \left(\frac{h}{2} \right)^{\frac{2 \times n + 1}{n}} \quad (A6 - 15)$$

Avec I_n le moment d'inertie. La contrainte longitudinale stabilisée dans le temps est obtenue en combinant les équations 11 et 12 :

$$\sigma_{xx}(y) = \frac{(-y)^{1/n} \times M_f}{I_n} \quad (A6 - 16)$$

Notons que cette expression est indépendante du choix de l'hypothèse hors plan. Le cas $n = 1$ correspond à la réponse purement élastique du matériau et signifie qu'aucune phase transitoire n'intervient. En effet, le niveau de contrainte maximale (i.e. sur les fibres extérieurs du matériau en $y = |e/2|$) calculée avec la théorie des poutres au centre du matériau est :

$$\sigma_{xx}^{max} = \frac{e \times M_f}{2 \times I} \quad \text{avec} \quad I = \frac{b \times e^3}{12} \quad \text{et} \quad M_f = P \times \frac{L - a}{2} \quad (A6 - 17)$$

En revanche, pour $n > 1$, la redistribution des contraintes provoque une diminution des valeurs maximales.

Expression de la déformée dans le régime stationnaire : on remplace l'expression de la contrainte (cf. eq. 12), puis de la déformation (cf. eq. 1) dans l'équation 16. Enfin, on substitue l'expression du rayon de courbure avec la dérivée seconde de la déformée (cf. eq. 2) :

$$\frac{d^2 y_d}{dx^2} = J(t) \times \left(\frac{M_f}{I_n} \right)^n \quad (A6 - 18)$$

Entre des deux points d'application de la force (i.e. pour $x \in [(L - a)/2; (L + a)/2]$), le moment de flexion est constant : $M_f = P \times (L - a)/2$. Au-delà (i.e. pour $x \in [0; (L - a)/2] \cup [(L + a)/2; L]$), le moment de flexion varie linéairement avec

x et est nul aux extrémités sur les points d'appui. La résolution de cette équation différentielle est réalisée en considérant les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{array}{lll} y_d = 0 & \frac{dy_d}{dx} = 0 & \frac{dy_d}{dx} \Big|_{x=(\frac{L-a}{2})^+} = \frac{dy_d}{dx} \Big|_{x=(\frac{L-a}{2})^-} \\ \text{pour } x = 0 & \text{pour } x = L/2 & \text{pour } x = (L-a)/2 \\ \text{(Point d'appui)} & \text{(Profil symétrique)} & \text{(Continuité de la pente)} \end{array} \quad (\text{A6} - 19)$$

Finalement, la déflexion de la poutre s'écrit :

$$y_d(x) = -J(t) \times \left(\frac{P}{I_n}\right)^n \times \Gamma(x) \quad \text{avec}$$

$$\Gamma(x) = \begin{cases} \left(\frac{L-a}{2}\right)^n \times \left[\left(-\frac{x^2}{2} + \frac{L}{2} \times x\right) + \frac{L-a}{2} \times \left(\frac{n \times (a-L)}{4 \times (n+2)}\right) \right] & \text{pour } x \in \left[\frac{L-a}{2}; \frac{L+a}{2}\right] \\ \left(\frac{L-a}{2}\right)^n \times \left(\frac{a}{2} + \frac{1}{n+1} \times \frac{L-a}{2}\right) \times x - \frac{x^{n+2}}{(n+1) \times (n+2)} & \text{pour } x \in \left[0; \frac{L-a}{2}\right] \cup \left[\frac{L+a}{2}; L\right] \end{cases} \quad (\text{A6} - 20)$$

Identification des paramètres A et n de la loi de fluage : la mesure de la flèche au centre $y_d(x = L/2)$ est connue grâce aux mesures expérimentales. La valeur analytique de la flèche est connue (cf. eq. 20). Le terme $J(t)$ contient une constante inconnue (cf. eq. 12). Celle-ci est supprimée en dérivant y_d par rapport au temps :

$$\frac{d\{y_d(x = L/2)\}}{dt} = \frac{d\{J(t)\}}{dt} \times \left(\frac{P}{I_n}\right)^n \times \left(\frac{L-a}{2}\right)^n \times \left[\frac{a^2 \times n - 2 \times a \times L \times n - 2 \times L^2}{8 \times (n+2)} \right] \quad (\text{A6} - 21)$$

Enfin, l'équation 21 est linéarisée pour identifier les coefficients de la loi de fluage :

$$\ln \left[\frac{d\{y_d(x = L/2)\}}{dt} \right] = n \times \ln(P) + K$$

$$\text{avec } K = \ln \left[\frac{d\{J(t)\}}{dt} \right] - n \times \ln(I_n) + \ln \left[\left(\frac{L-a}{2}\right)^n \times \left[\frac{a^2 \times n - 2 \times a \times L \times n - 2 \times L^2}{8 \times (n+2)} \right] \right] \quad (\text{A6} - 22)$$

Par la suite, on trace le logarithme népérien de la vitesse de la déflexion de la poutre en son centre (dans le régime stationnaire) en fonction du logarithme népérien de la force imposée. Un minimum de deux essais, réalisé chacun avec une force imposée différente, est donc nécessaire pour déterminer les termes n et K de l'équation 22. Ensuite, selon l'hypothèse hors plan (cf. eq. 12), le paramètre A de la loi de fluage est déterminée :

$$A^{HCP} = \exp \left\{ K + n \times \ln(I_n) - \ln \left[\left(\frac{L-a}{2}\right)^n \times \left[\frac{a^2 \times n - 2 \times a \times L \times n - 2 \times L^2}{8 \times (n+2)} \right] \right] \right\} \quad (\text{A6} - 23)$$

$$A^{HDP} = A^{HCP} \times \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{-n-1}{2}}$$

3. Nécessité d'une modélisation numérique

La modélisation numérique de l'essai de fluage en flexion 4 points est requise pour deux raisons. Premièrement, il est nécessaire de déterminer le temps à partir duquel le régime stationnaire des contraintes est atteint. En effet, pour $n > 1$, la contrainte longitudinale σ_{xx} est redistribuée (cf. eq. 16). La solution analytique de la phase transitoire n'est pas connue. Enfin, dans le cas des déformations planes, la contrainte hors plan σ_{zz} évolue également (cf. eq. 9). La solution analytique de la phase transitoire est connue pour $n = 1$ et $n = 2$ [1] mais pas pour les autres valeurs. On rappelle que cette phase transitoire n'est en rien liée au fluage primaire mais bien au fluage secondaire. L'identification des paramètres n et K n'est possible que dans l'état stationnaire (cf. eq. 22). La modélisation numérique permet de déterminer à partir de quel temps d'essai les données expérimentales peuvent être utilisées.

Deuxièmement, la détermination du paramètre A de la loi de fluage est dépendante de l'hypothèse hors plan (cf. eq. 23). Une modélisation numérique de l'essai en 3D permet de calculer la réponse mécanique de l'éprouvette et de déterminer si celle-ci se rapproche de son comportement avec l'hypothèse des contraintes planes ou avec l'hypothèse des déformations planes.

Le détail de la modélisation numérique est disponible en [1].

4. Bibliographie

[1] J. Laurencin, G. Delette, [F. Usseglio-Viretta](#), S.D. Iorio, Creep behaviour of porous SOFC electrodes: Measurement and application to Ni-8YSZ cermets, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31, pp. 1741–1752.

ANNEXE 7

Paramètres utilisés pour le modèle thermomécanique

1. DIMENSIONS GEOMETRIQUES.....	249
2. COEFFICIENTS DES LOIS DE COMPORTEMENT MECANIQUES.....	250
2.1. Coefficients thermoélastiques	250
2.2. Coefficients viscoplastiques.....	253
3. PARAMETRES D'ENDOMMAGEMENT MECANIQUE.....	254
3.1. Approche probabiliste de Weibull	254
3.2. Contraintes de rupture critiques en compression	255
4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	256

Annexe 7

Paramètres utilisés pour le modèle thermomécanique

L'ensemble des grandeurs (dimensions géométriques, coefficients des lois de comportements et paramètres d'endommagement) utilisées dans le modèle thermomécanique sont référencés dans cette annexe. Les paramètres faisant l'objet d'études de sensibilité (cf. § V-1) sont indiqués, ainsi que l'intervalle des valeurs testées.

1. Dimensions géométriques

La géométrie du SRU est affichée en Fig. 1. Les dimensions géométriques associées sont indiquées au tableau 1 :

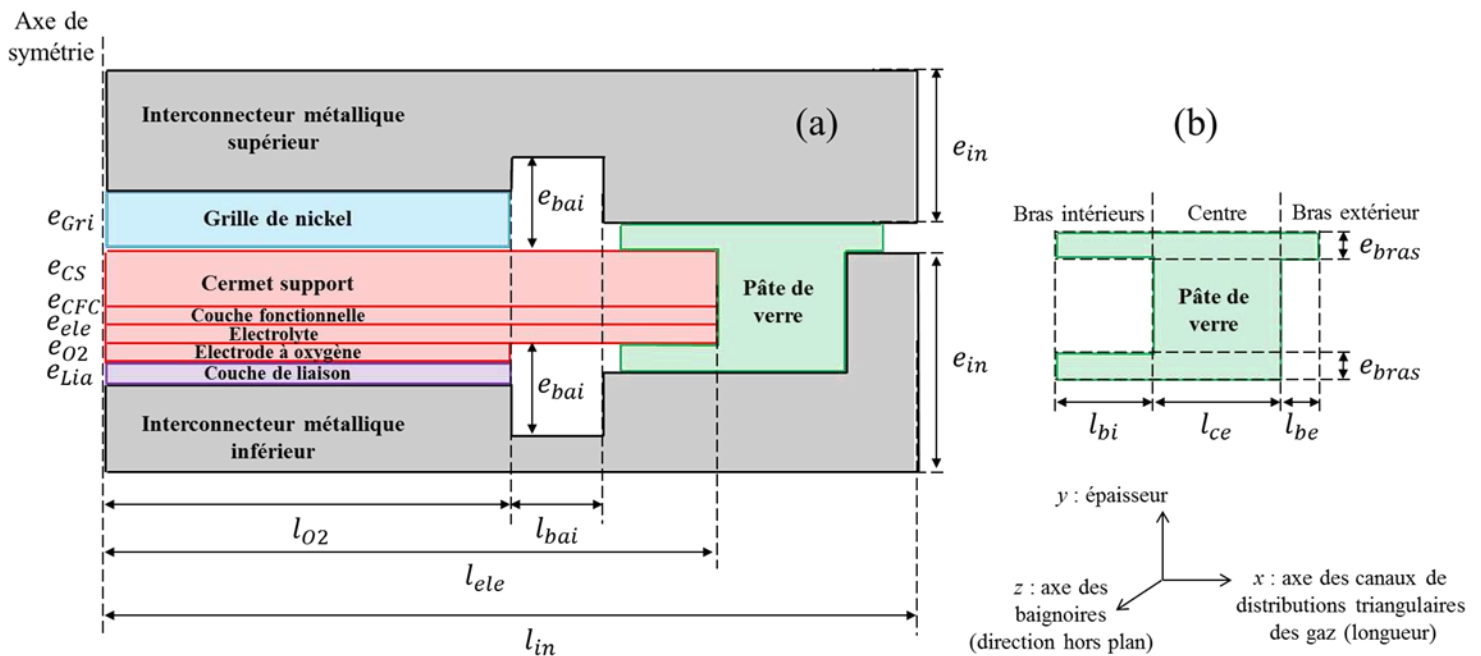


Fig. A7-1 : géométrie (a) du SRU et (b) du joint vitrocéramique. Les valeurs associées aux grandeurs reportées sur la figure sont indiquées dans le tableau 1.

Tableau A7-1 : Dimensions géométriques utilisées dans la modélisation thermomécanique. Les valeurs entre parenthèse correspondent aux données utilisées dans les études de sensibilité. ^a Les longueurs indiquées correspondent aux longueurs totales et non aux demi-longueurs. ^b Les épaisseurs indiquées entre parenthèses pour l'étude de sensibilité correspondent aux épaisseurs des interconnecteurs le long de l'axe de symétrie.

Matériaux		Epaisseur (mm)		Longueur ^a (mm)	
Cellule	Cermet support	e_{CS}	1		
	Couche fonctionnelle cathodique	e_{CFC}	0.01	l_{ele}	$l_{O_2} + 18$
	Electrolyte	e_{ele}	0.01		
	Electrode à oxygène	e_{O_2}	0.05	l_{O_2}	100 (0 à 400)
Couches de contact	Grille de nickel	e_{gri}	0.6		
	Couche de liaison en LSM	e_{lia}	0.05		l_{O_2}
Interconnecteurs métalliques	Supérieur	e_{in}	5 (0 à 5) ^b	l_{in}	$l_{O_2} + 65$
	Inférieur				
	Baignoires	e_{bai}	3	l_{bai}	3
Joint d'étanchéité	Centre	$e_{CS} + e_{CFC} + e_{ele}$		l_{ce}	1.1
	Bras intérieurs			l_{bi}	3
	Bras extérieur	e_{bras}	0.02	l_{be}	1

2. Coefficients des lois de comportement mécaniques

2.1. Coefficients thermoélastiques

Le tableau 2 contient l'ensemble des coefficients thermoélastiques (i.e. module de Young, coefficient de Poisson et coefficient de dilatation thermique) utilisés dans le modèle thermomécanique. Le tableau 3 liste les différentes valeurs référencées dans la littérature pour le CET des interconnecteurs métalliques, pour des alliages ferreux à base de chrome. Les valeurs entre parenthèse dans le tableau 2 correspondent aux données utilisées dans les études de sensibilité.

Tableau A7-2

Annexe 7 : Paramètres utilisés pour le modèle thermomécanique

Matériaux	Module de Young E (GPa) en fonction de la température T (°C)							Coefficient de Poisson ν		Coefficient de dilatation thermique $\alpha \times 10^{-6} K^{-1}$ sur l'intervalle 20 \leftrightarrow 800 °C			
Cermet support ^a								Etat oxydée					
	E	76	70	69	68	67	[1] ^b	0.29	[2]	12.5	[2]		
	T	20	600	700	800	900							
								Etat réduit					
E	37	31	30	29	28	[1] ^b	0.29	[2]	12.5	[2]			
T	20	600	700	800	900								
Couche fonctionnelle cathodique ^a								Etat oxydée					
								187.5					
								92.8					
								[3] ^e		[4] ^d			
Electrolyte								Etat réduit					
								[4] ^f		0.248			
								[4] ^d					
								[4] ^d		12.5 ^e			
Electrode à oxygène	E	205	198	184	148	136	136	145	154	[5]	10.8	[6]	
	T	20	137	247	435	529	611	800	1000				
								0.311		[2]			
Nickel pur	E	41	51	42	49	49	[5] ^g	0.28	[5] ^g	11.7	[6]		
	T	20	350	370	475	1000							
								[5] ^g					
Grille de nickel	E	217	180	206	167	150	[7]	0.31	[8]	16.9	[9]		
	T	20	200	364	800	990							
								[7]					
Couche de liaison en LSM	$E_{grille} = 0.21 \times E_{nickel\ pur}^h$							$\nu_{Nickel\ pur}$		$\alpha_{Nickel\ pur}$			
	$E_{Electrode\ 02/2\ (1\ GPa,\ 1kPa)}^i$							$\nu_{Electrode\ 02}$		$\alpha_{Electrode\ 02}$			
Interconnecteurs métalliques	E	216	210	201	184	124	92	70	48	[10]	14.37 (10 à 15) ^j		
	T	20	250	450	550	650	750	800	850				
								0.3		[10]			
Joint d'étanchéité	75^k							0.23 ^l		[11]		12.4	[11]

^a Les valeurs expérimentales sont privilégiées aux valeurs obtenues par des calculs numériques d'homogénéisation lorsque les données existent. Ce choix est motivé pour s'affranchir des biais du calcul d'homogénéisation (choix des conditions aux limites et taille du volume étudié) et des erreurs possibles sur les valeurs attribuées aux matériaux denses. Notons que les coefficients thermoélastiques calculés sont similaires aux valeurs expérimentales (cf. tableau III-3).

^b Les valeurs à 900°C et 20°C sont extrapolées (-1GPa/100°C). Ces valeurs sont cohérentes avec celles mesurées à température ambiante par Sarantaridis et al. [12] (79 et 32 GPa à 20 °C respectivement à l'état oxydé et réduit), obtenues par la technique d'excitation par impulsion sur des substrats d'une épaisseur de 1.5 mm fournis par le Forschungszentrum Jülich).

^c Valeur prise sur la courbe du module de Young en fonction de la porosité [3]. La porosité de la CFC oxydée (4.3 %) est déduite de celle calculée sur l'échantillon à l'état réduit reconstruit par nanotomographie (cf. tableau III-1), en calculant la variation de volume due à l'oxydation du nickel.

^d Le coefficient de Poisson est pris identique entre l'état oxydé et réduit de la CFC. La valeur à l'état réduit a été obtenue par un calcul d'homogénéisation de la microstructure en utilisant des conditions périodiques en déformations.

^e Un coefficient de dilatation thermique unique entre le CS et la CFC a été choisi puisque ces matériaux présentent une composition massique identique.

^f Valeur extrapolée pour une taille de voxel nulle, à partir du résultat des calculs d'homogénéisation effectués sur la microstructure de la CFC, avec les conditions périodiques en déformations vérifiant le lemme de Hill (cf. § III-1.3.1). La valeur est cohérente avec celle fournie par Radovic et al. [3] obtenue sur des éprouvettes épaisses de porosité similaires (96 GPa pour une porosité de 0.25).

^g Valeurs prises pour une porosité de 29%.

^h Une simple loi des mélanges est utilisée, de même que Lin et al. [13]. La porosité de la grille de nickel a été déterminée en mesurant sa masse et en calculant son volume.

ⁱ La valeur de référence correspond à une loi des mélanges : les plots de matière de LSM recouvrent la moitié du volume occupé par la couche de liaison en LSM. La valeur extrême de 1 kPa est utilisée pour simuler facilement dans le modèle numérique le cas d'une interface non liée entre la cellule et l'interconnecteur inférieur (cf. § V-3.5.1). Cette valeur ne représente donc pas la rigidité intrinsèque du matériau.

^j Le coefficient de dilatation thermique des interconnecteurs métalliques présente une forte variabilité dans la littérature, comme indiquée dans le tableau suivant :

Tableau A7-3 : Coefficients de dilatation thermique des interconnecteurs métalliques étudiés (alliages ferreux à base de chrome), référencés dans la littérature. La valeur du cas de référence est en caractère gras).

Source	Matériaux	Coefficient de dilatation thermique (20 - 800,1000°C) $\times 10^{-6} K^{-1}$
W.Z. Zhu et al., 2003 [14]	<i>Cr - 5 Fe - 1 Y₂O₃</i>	10.21
L. Paul et al., 2010 [15]	Crofer 22 APU	11.1
Fabricant, 2010 [10]	Crofer 22 APU	11.9
L. Paul et al., 2010 [15]	<i>Fe - 17Cr</i>	11.9
S. Fontana et al., 2007 [16]	Crofer 22 APU	12.2
W.Z. Zhu et al., 2003 [14]	<i>Fe - 18Cr - 9W</i>	12.63
B. Sun et al. 2009 [2]	Crofer 22 APU	13.05
W.Z. Zhu et al., 2003 [14]	<i>Fe - 18Cr</i>	14.29
C.-K. Lin et al., 2007 [13]	Crofer 22 APU	14.37
W.Z. Zhu et al., 2003 [14]	<i>Fe - 18Cr - 8Ni</i>	18.6

^k Valeur communiquée par le fabricant (SCHOTT) à température ambiante. Une valeur similaire peut également être trouvée dans la littérature pour des verres non vieillis [17-20]. Par ailleurs, le module de Young est relativement constant sur l'intervalle de température étudiée [17-20].

^l La valeur des coefficients de Poisson pour la plupart des pâtes de verre est comprise entre 0.21 et 0.25 [11]. La valeur moyenne est retenue dans cette étude.

2.2. Coefficients viscoplastiques

La viscoplasticité des matériaux est modélisée selon une loi de fluage secondaire de type Norton (cf. § II-3.2.3) :

$$\frac{d\varepsilon^{pl}}{dt} = A \times \sigma^n \quad \text{avec } A = B \times \exp\left(-\frac{Q_f}{R \times T}\right) \quad (A7 - 1)$$

Tableau A7-4 : Coefficients viscoplastiques des matériaux utilisés dans la modélisation thermomécanique. Les valeurs entre parenthèse correspondent aux données utilisées dans les études de sensibilité.

Matériaux	Coefficients viscoplastiques de la loi de fluage de type Norton			Température de fluage	Source
	A	n	Q_f		
Cermet support réduit	$2.64 \times 10^{-11} s^{-1} MPa^{-1.7}$	1.7	115 kJ. mol ⁻¹	800 °C	[21]
Couche fonctionnelle réduite^a	$A_{CFC} = 0.49 \times A_{CS}$	$n_{CFC} = n_{CS}$	$Q_{CFC} = Q_{CS}$	800 °C	-
Grille de nickel	$2.86 \times 10^{-4} s^{-1} MPa^{-1}$	1	-	436 °C ^b	[21]
Pâte de verre^c	$1 \times 10^{-4} s^{-1} MPa^{-1}$	1	-	614 [11] (436, 800) °C	

^a La vitesse de fluage de la CFC a été déterminée à partir de celle du CS mesurée expérimentalement et de lois de fluage basées sur des mécanismes diffusionnels (cf. § V-1). La différence de porosité entre les deux matériaux explique la différence sur le coefficient A .

^b Le nickel, métal pur, commence à fluer pour une température supérieure à 3 dixièmes [22] de sa température de fusion égale à 1453 °C [23].

^c La pâte de verre est considérée infiniment visqueuse au-delà de sa température de transition vitreuse. Pour des raisons numériques, une vitesse de fluage similaire à celle de la grille de nickel, déjà très élevée, a été considérée.

3. Paramètres d'endommagement mécanique

3.1. Approche probabiliste de Weibull

L'approche statistique de la rupture selon Weibull est décrite dans le chapitre II (cf. § II-3.5). Les coefficients nécessaires au calcul de la probabilité de survie P_s (cf. eq. 2) des matériaux de la cellule sont indiqués dans le tableau 5.

$$P_s(\sigma, V) = \exp \left[- \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \frac{dV}{V_0} \right] \quad (A7 - 2)$$

Tableau A7-5 : Coefficients de la loi de Weibull des matériaux de la cellule.

Matériaux	Porosité	Température (°C)	Nombre d'échantillon	Paramètres de la loi de Weibull			Sources
				σ_0 (MPa)	m	V_0 (mm ³)	
Ni-8YSZ (CFC)	0.27	20	15	115.2 [104.2 ;126.2]	6.1 [3.9 ;8.7]	5.760	[3,24]
	0.36	20	15	79.1 [73.2 ;85.4]	7.0 [4.8 ;10.1]	4.812	
Ni-8YSZ (CS)	0.37	20	15	73.5 [66.1 ;81.8]	5.0 [3.5 ;7.2]	7.628	[3,24]
	0.40	20	15	55.4 [49.2 ;62.5]	4.5 [3.1 ;6.5]	8.855	
	0.42	20	15	49.5 [45.4 ;53.7]	6.4 [4.2 ;9.6]	8.633	
8YSZ	Dense	20	34	446	6.7	0.350	[24,25]
		900	20	282	8.0	0.273	[24,25]
LSM	0.10-	20	10	52	6.7	1.217	[24,26]
	0.15	800	10	75	3.7	2.836	[24,26]

3.2. Contraintes de rupture critiques en compression

Le ratio entre la contrainte de rupture en compression et celle en traction pour les matériaux d'électrodes est calculé à partir des résultats numériques de X. Liu et al. [27].

La valeur du ratio pour le cermet NiO-8YSZ en fonction de sa porosité est affichée en Fig. 2. Ce résultat a été extrapolé au cermet réduit. La contrainte de rupture en compression du matériau est finalement délimitée en multipliant les contraintes de rupture en traction associées à une probabilité de survie de 5 et 95 % avec le ratio correspondant à la porosité du matériau (cf. § V-3.1.1). Le plus grand ratio calculé à porosité identique pour les matériaux possédant des pores larges, s'explique, selon les auteurs [27], par l'arrangement plus dense des particules entre ces derniers qui limite le mécanisme d'endommagement en compression (la coalescence des fissures).

Les auteurs ont également calculées la contrainte de rupture en compression de l'électrode à oxygène [27]. Néanmoins, cette valeur n'a pas été utilisée directement dans l'étude. En effet, la contrainte de rupture en traction calculée selon la même méthode de calcul numérique donne une valeur différente de celle de Weibull pour ce matériau. Afin de rester cohérent avec les données expérimentales de Weibull, la contrainte de rupture en compression de l'électrode à oxygène a par conséquent été également estimée à partir du ratio entre la contrainte de rupture en compression et celle en traction déterminé par les auteurs [27].

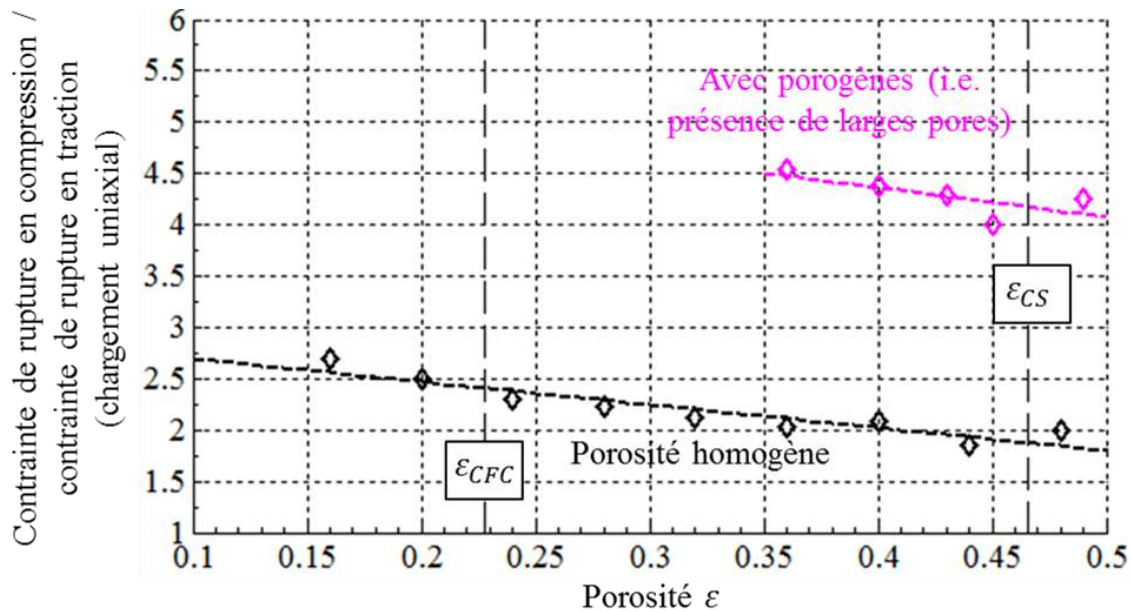


Figure A7-2 : Ratio entre la contrainte de rupture en compression et celle en traction calculée pour une microstructure numérique NiO-8YSZ. Les valeurs de contraintes ayant servi à tracer ce graphique sont disponibles en [27]. Les traits en pointillés noirs indiquent la porosité du cermet support (CS) et de la couche fonctionnelle cathodique (CFC) dans leur état réduit.

4. Références bibliographiques

- [1] J. Laurencin, V. Roche, C. Jaboutian, I. Kieffer, J. Mougin, M.C. Steil, Ni-8YSZ cermet re-oxidation of anode supported solid oxide fuel cell: From kinetics measurements to mechanical damage prediction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 (17), pp. 12557-12573.
- [2] B. Sun, R. A. Rudkin, A. Atkinson, Effect of Thermal Cycling on Residual Stress and Curvature of Anode-Supported SOFCs, *Fuel Cells*, 2006, 9 (6), pp. 805–813.
- [3] M. Radovic, E. Lara-Curzio, Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen, *Acta Materialia*, 2004, 52, pp. 5747–5756.
- [4] G. Delette, J. Laurencin, F. Usseglio-Viretta, J. Villanova, P. Bleuet, E. Lay-Grindler, T. Le Bihan, Thermo-elastic properties of SOFC/SOEC electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, pp. 12379-12391.
- [5] S. Giraud, J. Canel, Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, pp. 77–83.
- [6] A. Nakajo, C. Stiller, G. Härkegård, O. Bolland, Modeling of thermal stresses and probability of survival of tubular SOFC, *Journal of Power Sources*, 2006, 158, pp. 287–294.
- [7] R. Farraro, R.B. Mclellan, Temperature dependence of the Young's modulus and shear modulus of pure nickel, platinum, and molybdenum, *Metallurgical Transactions*, 1977, A. 8.
- [8] ASM Metals HandBook Volume 2 - Properties and Selection Non ferrous alloys and special purpose materials, 1992, p. 3113-3114
- [9] M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa, Thermal Expansion of Nickel-Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells during Fabrication and Operation, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145 (4), pp. 1374-1381.
- [10] Crofer® 22 APU, Material Data Sheet No. 4046 May 2010 Edition, ThyssenKrupp VDM.
- [11] SCHOTT brochure Technical Glasses : Physical and technical properties (2010).
- [12] D. Sarantaridis, R.J. Chater, A. Atkinson, Changes in Physical and Mechanical Properties of SOFC Ni-YSZ Composites Caused by Redox Cycling, *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155 (5), pp. B467-B472.
- [13] C.K. Lin, T.T. Chen, Y.P. Chyou, L.K. Chiang, Thermal stress analysis of a planar SOFC stack, *Journal of Power Sources*, 2007, 164, pp. 238-251.

- [14] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering*, 2003, A348, pp. 227-243.
- [15] L. Paul, H. Hattendorf, L. Niewolak, B. Kuhn, O. Ibas, W.J. Quadackers, Crofer® 22 H - a New High Strength Ferritic Steel for Interconnectors in SOFCs, *Fuel Cell Symposium*, San Antonio, TX, 2010.
- [16] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour, Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys, *Journal of Power Sources*, 2007, 171, pp. 652–662.
- [17] J. Milhans, D. Li, M. Khaleel, X. Sun, H. Garmestani, Statistical continuum mechanics analysis of effective elastic properties in solid oxide fuel cell glass–ceramic seal material, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, pp. 5726–5730.
- [18] W. Liu, X. Sun, M. A. Khaleel, Predicting Young’s modulus of glass/ceramic sealant for solid oxide fuel cell considering the combined effects of aging, micro-voids and self-healing, *Journal of Power Sources*, 2008, 185, pp. 1193–1200.
- [19] Y. Zhao, J. Malzbender, S. M. Gross, The effect of room temperature and high temperature exposure on the elastic modulus, hardness and fracture toughness of glass ceramic sealants for solid oxide fuel cells, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31, pp. 541–548.
- [20] E.V. Stephens, J.S. Vetrano, B.J. Koepfel, Y. Chou, X. Sun, M.A. Khaleel, Experimental characterization of glass–ceramic seal properties and their constitutive implementation in solid oxide fuel cell stack models, *Journal of Power Sources*, 2009, 193, pp. 625–631.
- [21] J. Laurencin, G. Delette, [F. Usseglio-Viretta](#), S.D. Iorio, Creep behaviour of porous SOFC electrodes: Measurement and application to Ni-8YSZ cermets, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31, pp. 1741–1752.
- [22] H.J. Frost, M.F. Ashby, *Deformation mechanism maps : the plasticity of metals and ceramics* Pergamon Press, Oxford 1982, chapitre 4.1.
- [23] ASM Metals HandBook Volume 2 - Properties and Selection Non ferrous alloys and special purpose materials, 1992, pp. 3113.
- [24] A. Nakajo, J. Kuebler, A. Faes, U. F. Vogt, H. J. Schindler, L.-K. Chiang, S. Modena, J. Van Herle, T. Hocker, Compilation of mechanical properties for the structural analysis of solid oxide fuel cell stacks. Constitutive materials of anode-supported cells, *Ceramics International*, 2012, 38, pp. 3907–3927.
- [25] A. Selçuk, A. Atkinson, Strength and Toughness of Tape-Cast Ytria-Stabilized Zirconia, *Journal of American Ceramic Society*, 2000, 83, pp. 2029–2035.
- [26] A. Atkinson, A. Selçuk, Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion- conducting membranes, *Solid State Ionics*, 2000, 134, pp. 59–66.
- [27] X. Liu, C. L. Martin, D. Bouvard, S. D. Iorio, J. Laurencin, G. Delette, Strength of Highly Porous Ceramic Electrodes, *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94 (10), pp. 3500–3508.

Résumé

La réponse thermique, électrochimique et mécanique d'un électrolyseur de la vapeur d'eau à haute température (EVHT) a été analysée dans ce travail. Pour ce faire, une approche de modélisation multi-physique et multi-échelle a été employée :

- Un modèle local, à l'échelle de la microstructure des électrodes, a été utilisé pour analyser le comportement électrochimique apparent des électrodes de la cellule d'électrolyse étudiée. Le fonctionnement du système au sein d'un empilement de plusieurs cellules a ensuite été analysé grâce à un modèle thermoélectrochimique à l'échelle macroscopique de l'EVHT. Un élément de validation expérimentale du modèle accompagne les résultats.
- Un modèle thermomécanique pour le calcul de l'état de contrainte de l'EVHT a été développé. Celui-ci tient compte des phénomènes physiques intrinsèques à la cellule et à son fonctionnement sous courant à hautes températures et à ceux imputables aux interactions mécaniques entre la cellule et son environnement.

Les données manquantes nécessaires à l'exécution des modèles ont été obtenues par la caractérisation et par des calculs d'homogénéisation de la microstructure tridimensionnelle des électrodes. Par ailleurs le comportement viscoplastique du matériau de la cathode a été mis évidence par des essais de fluage en flexion quatre points.

L'étude a permis de définir un domaine de fonctionnement optimal garantissant des performances électrochimiques élevées avec des niveaux de température acceptables. Des propositions visant à réduire l'endommagement mécanique du système ont également été produites.

Mots clefs : Electrolyse haute température, EVHT, endommagement mécanique, fatigue thermique, fluage, électrochimie des solides, reconstruction tridimensionnelle

Optimization of the performances and the robustness of an electrolyzer at high temperatures.

Abstract

The thermal, electrochemical and mechanical response of a high temperature steam electrolyzer (HTSE) has been analyzed in this work. To this end, a multi-physics and multi-scale modelling approach has been employed:

- A local model, at the microstructure scale of the electrodes, has been used to analyze the apparent electrochemical behavior of the electrodes related to the studied electrolysis cell. System operation, in a stack of several cells, has been then analyzed using a thermoelectrochemical model at the macroscopic scale of the HTSE. An element of experimental validation of the model comes with the results.
- A thermomechanical model for the calculation of the stress state of the HTSE has been developed. In this model, the intrinsic physical phenomena of the cell, of its operation under current at high temperatures and those ascribable to the mechanical interactions between the cell and its environment have been considered.

The unknown data required for the models have been obtained by the characterization and homogenization calculations of the three-dimensional microstructure of the electrodes. Besides, the viscoplastic behavior of the cathode material has been determined by a four-point bending creep test.

The study made it possible to define an optimal operating zone, ensuring both high electrochemical performances and acceptable temperature levels. Proposals aiming to reduce the mechanical damage of the system have been also produced.

Key words: High temperature electrolysis, HTSE, mechanical damage, thermal fatigue, creep, solid electrochemistry, three-dimensional reconstruction